

福井大学審査  
学位論文〔博士(工学)〕

Vat 染色過程の基礎的研究に基づく  
綿ニット全自動液流染色機の開発

2015年3月

若生 寛志

福井大学審査  
学位論文〔博士(工学)〕

Vat 染色過程の基礎的研究に基づく  
綿ニット全自動液流染色機の開発

2015年3月

若生 寛志

## 目 次

### 第 1 章 序論

1-1	歴史的経緯と背景	1
1-2	Vat 染料について	3
1-3	Vat 染料に関する主な研究者の足跡	4
1-4	本研究の目的	6
1-5	本論文の構成	8

### 第 2 章 Vat 染色の基礎的検討

2-1	緒言	9
2-2	フィルム巻層法とは	9
2-3	実験	10
2-3-1	試料	10
2-3-2	装置	10
2-3-3	フィルム巻層法の染色条件	13
2-4	結果と考察	15
2-4-1	Mikethren Blue RSN S/F	15
2-4-2	Indanthrene Red FBB coll.	17
2-4-3	Mikethren Yellow GCN S/F	19
2-4-4	単色系と混合系の比較	21
2-4-5	拡散係数の算出	22
2-4-6	拡散係数の染色温度による影響	25
2-4-7	拡散係数の染色時間による影響	25
2-4-8	拡散係数のハイドロの量による影響	26
2-4-9	赤/黄系	27
2-4-10	赤/青系	28
2-4-11	黄/青系	29
2-4-12	3 色混合系	30
2-4-13	Indanthren Direct Black RB coll.の拡散性	31
2-5	結言	43

### 第 3 章 Vat 染料ロイコ塩の酸化反応速度

3-1	緒言	44
3-2	実験	44
3-2-1	試薬	44
3-2-2	速度定数算出の染色条件	44
3-2-3	速度定数 $k$ の算出	44
3-3	結果と考察	45

3-4 結言	52
第4章 ビーカーテストでの綿織物染色の還元電位と pH の測定評価	
4-1 緒言	53
4-2 実験	53
4-2-1 供試試料	53
4-2-2 装置	54
4-2-3 染色液の調製	54
4-2-4 染色の条件（染色温度と時間）	54
4-2-5 浴比	54
4-2-6 酸化還元電位と pH の測定	54
4-2-7 Indanthren Direct Black RB coll. での綿織物染色	55
4-2-8 Indanthren Direct Black RB coll.での濃染化染色	55
4-2-9 ビーカーテストでの水/有機溶媒の混合物を用いた綿織物の染色	57
4-2-10 染色濃度=明度と彩度の測定	57
4-3 結果と考察	57
4-3-1 三原色による染色の結果と考察	57
4-3-2 Indanthren Direct Black RB coll.での通常染色の結果と考察	59
4-3-3 明度、色度測定の結果と考察	60
4-3-4 ビーカーテストでの水/有機溶媒の混合物を用いた綿織物染色の結果と考察	61
4-3-5 有機溶媒を用いた綿織物の染色の結果と考察	66
4-4 結言	68
第5章 液流染色機を用いた Vat 染料による綿ニット染色法の開発	
5-1 緒言	69
5-2 実験	72
5-2-1 供試薬品助剤及び被染物	72
5-2-2 試験用液流染色機を用いた染色（窒素ガス封入下での染色）	72
5-2-3 窒素ガス封入無しでの染色	73
5-2-4 量産用の液流染色機を用いた染色	74
5-3 結果と考察	75
5-3-1 試験用液流染色機を用いた染色	75
5-3-2 量産用液流染色機を用いた染色	77
5-4 結言	79
第6章 黒色 Vat 染料を用いた全自動液流染色機による綿ニットの濃色染色	
6-1 緒言	80
6-2 実験	80
6-2-1 小型液流染色機によるブラックの染色	80

6-2-2 Vat 染色対応型液流染色機によるブラックの染色	81
6-3 結果と考察	82
6-4 結言	85
第 7 章 結論	
7-1 フィルム表面の Vat 染料の収着挙動	86
7-2 拡散係数の算出結果	86
7-3 Vat 染料の酸化速度	86
7-4 ビーカーテストでの綿織物染色の酸化還元電位と pH の測定評価	86
7-5 液流染色機を用いたバット染料による綿ニット染色法の開発	87
7-6 黒色 Vat 染料を用いた全自動液流染色機による綿ニットの濃色染色	87
7-7 むすびに	87
文献	88
謝辞	89
あとがき	90

## 第1章 序論

### 1-1 歴史的経緯と背景

人類が獣皮などの衣服を身に纏うようになったのは最も新しい氷河期が終わった7万年前が通説となっている。その後、麻、絹など布を形成する繊維が発見され、更には何らかの織機が発明されて、人類は常時衣服を身に付けられるようになった。この時期は、現在確認されているのは今からおよそ7,000年前、中国の河姆渡遺跡の出土織機にまで遡る。人類が土器などを発明し煮炊きする技術を手に入れたのは約10,000年前であるが、それ以後2つの技術が組み合わされて、衣服になる素材に何らかの着色を施すようになったと思われる。広く人口に膾炙しているエジプトで発掘された約5,000年前のミイラには、アイ（藍）で染められた亜麻製の布が巻き付けられていた。

藍染め[1]はインジカンという無色の物質を含む蓼藍＝タデ科（タデアイ）、インド藍と呼ばれるキアイ＝豆科（インディゴ＝インドから来た藍とヨーロッパで呼ばれた）、琉球藍＝キツネノマゴ科、大青＝アブラナ科（ウオード）など種々の植物で行われてきた。このインジカンが分解してインドキシルとなり、酸化されると無色から青のインディゴになる。インディゴは水に不溶の色素であり、建てる（Vatting）という発酵技術で還元して水溶性の状態にして染色を行うのである。例えば日本の場合にはタデアイの葉を乾燥し、発酵させて『すくも』と呼ばれる染料原体を100日程度掛けて藍師が熟練の技でつくる。建てるとはこの『すくも』を土中に埋め込んだ藍瓶の中に小麦ふすま（発酵の栄養素）と灰汁（アルカリ）を入れて1週間ほど掛けて発酵させ、インディゴを染着性のある還元型にすることをいう。酸化→還元→酸化と将に化学反応を古代の人達は発見していたのである。中国古代史に名を連ねている諸子百家の一人、性悪説の荀子は『青は藍より出でて藍より青し』という名言を残しているが、彼は藍染めの化学反応は理解してはいないものの、ほとんど紫黒の藍瓶の藍汁から鮮烈な青色が得られる過程を知っていたのであろう。

古代中国の『詩経』小雅編、魚藻之什の「采緑」という詩に「終朝采藍、不盈一檐」夜明けから朝食までに藍の葉を采るも、膝掛け一杯にもならない[2]、と歌われており、藍染めが既に一般化していた様子が伺える。こうした還元と酸化の化学反応を利用した草木染めは他に例を見ない。

一方、同じように4,000年前にエジプトでは茜の染色が行われていたが、この染色には明礬などの媒染剤が必要である。このように媒染する複雑な染色方法を古代人は早くから発見して実用化していたことに、驚きを禁じ得ないのである。複雑な染色とは対極にチリアンパープル[3]と呼ばれる赤紫（南欧古代紫）の直接染色法もある。1907年、ドイツの化学者 P. Friedländer はミュレックスやプルプラという巻貝類について研究し、その12,000個から純粋の染料を約1.4g抽出した。薄手の衣服を1着分染めるのに、純粋の染料が2g位は必要であるから、この染料が如何に貴重であったかわかる。この染色技法を発見した古代フェニキア人は紀元前1,200年頃にはチリアンパープルをインドやアラビアに輸出していた。このチリアンパープルで染めたものは、非常に高価であって、その使用は王侯貴族に限られていた。この染料で染められた毛織物の価格は、原料織物の230倍で

あったと伝えられている。当時はチリアンパープルの争奪を巡る戦争まで行われていた。

19 世紀における合成化学の進歩は天然色素に代わる合成染料を生み出し、繊維産業における染色加工分野に大きな影響を与えた。1856 年 W.H.Perkin (英) が合成染料を初めて発表して以来、20 世紀の初めにかけて、塩基性染料、直接染料、酸性染料、酸性媒染染料、硫化染料、建染染料(以下 Vat 染料と呼ぶ)、分散染料などの染料が生産され、最も新しい反応染料(合成染料発明 100 周年の 1956 年発明)は近時日本で発明された二官能反応染料に発展している。これらの染料は品質と低価格、綿やウールへの多彩な染色法の確立によって古代から続いてきた天然色素を使用する染色加工技術に置き換わることとなった。藍染めと同じように還元染色を行う Vat 染料の一つ Indigo が 1878 年に発明されてから今日に到るまで、Vat 染料は様々な目的で綿織物の染色に利用されてきている。

現在 Vat 染料は綿織物やポリエステルなど合成繊維と綿などの交織物の連続染色で用いられており、高堅牢度(日光堅牢度、洗濯堅牢度、耐塩素堅牢度など)を要求されるコート地やユニフォーム地には欠かせない染料となっている。Vat 染色工程では、水に不溶の Vat 染料をアルカリと還元剤で水に溶ける状態(ロイコ塩)とし、繊維内部に拡散・吸着させた後、酸化処理によって再び水不溶性の染料とする。還元操作を建化(けんか)vatting、還元浴を建浴(たてよく)またはバット、還元体をロイコ体という。したがってこの染色においては、還元処理および酸化処理が染色物の品質に深く関係する因子である。これらが染色物の十分な濃色染めや染め斑などの品質を左右するため、Vat 染色は加工難度の高い染色法の一つとして知られる。その為、綿ニットを含めて、麻やモダールなどセルロース繊維の染色にはより簡便な反応染料が一般的に使用されている。

しかし、Vat 染料の持つ日光、洗濯、塩素などに対する高い染色堅牢度については他に比肩するものはなく、用途によっては必須の染料となっている。これまで綿織物において、Vat 染料を用いた多くの色相で連続染色加工が行われてきた。しかし、綿ニットは組成上伸縮性が大きく、経方向にテンションを掛けられないので、Vat 染料を用いた連続染色加工は不可能である。したがって、綿ニットの Vat 染料による染色にはバッチ式に頼らざるを得ないのが現状である。綿ニットのバッチ式染色機で Vat 染料染色に応用できるのは密閉型液流染色機しか存在しない。常圧液流染色機は空気の出入りを遮断して密閉性を得ることが出来ないため、還元染色は出来ない。そして密閉型液流染色機でのバット染色の要諦は、いかなる状況下でも染色工程中に被染物の回転を止めないことが最優先事項である。なぜなら、密閉状態で被染物の回転が止まり、再回転のあらゆる処置を行っても巧く行かない場合は、密閉状態を解き、蓋を開けて被染物の解<sup>かい</sup>紬<sup>じょう</sup>を行なわねばならないからである。この行為は Vat 染色を最初から始めなければならないことを意味し、回転を止められない最大の理由である。

本研究は Vat 染料の吸尽と拡散に関する基礎的知見の蓄積と、それに基づく汎用型 Vat 染料染色機の開発を目的とした。なお本論文では、化学的過程を記述するには学術用語を用いるべきであるが、密閉型液流染色機での工業染色も研究対象にしている関係上、業界慣用語を使うべき箇所もある。そこで、学術用語との対応を必ず記述した上で、本論文の記述は慣用語を用いた。

## 1-2 Vat染料について

Vat 染料は分子量が比較的大きく、水に不溶性の合成染料である。それ自身繊維に対して親和性は低い、アルカリ性還元浴で還元して得られる水溶性ロイコ化合物が繊維に対して親和性を有するため、ロイコ化合物の形で繊維に収着させた後、酸化により繊維上で元の水不溶性染料に戻して染色することができる染料である。このように Vat 染料は空気存在を嫌うデリケートな染料であり、Vat 染料を用いた染色は非常に加工難度の高い染色の1つと言われている。

Vat 染料は Fig.1 に示すような反応プロセスで染色が行われる。すなわちキノン型染料がハイドロなどの還元剤で還元され Vat 酸となり、充分な苛性ソーダ存在下の強アルカリ (pH12~14) 浴でロイコ塩となり染浴で溶解する。この染料ロイコ塩がセルロース繊維に対して親和性を有し、セルロース繊維の非晶領域に収着・拡散する。その後、酸化処理により元の酸化型に戻り、繊維上で水に不溶なキノン型染料になる。

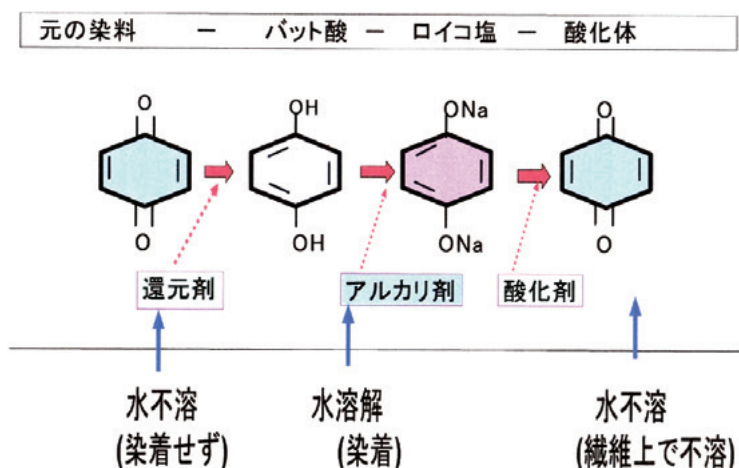


Fig.1 Vat 染料の反応プロセス

実際の染色では、この各過程で不十分な反応が起こる。まず、還元の不十分さのため酸化型の染料が部分的に残る問題である。このためイオン化した染料分子以外の粒子が染浴中に残る可能性があり、被染物の表面に付着してスポット斑などを起こす。次にイオンとして被染物表面から内部に拡散した染料が水に溶解した酸素又はその後投入される酸化剤との不均一な接触により、酸化斑が起こる可能性がある。従って、Vat 染料を用いたどの様な染色でも染色後徹底した繰り返しソーピングを行う必要がある。

近年の Vat 染料に付いての研究は多くない。主に染浴中における染料の還元状態や聚合性に付いての化学的研究で、複雑な過程からなる工業的染色工程についての研究は見いだせなかった[4-10]。Vat 染料のフィルム巻層法 (かんそうほう) における評価に関しては関戸・松井が繊維学会誌に 1964 年に発表した『バット染料染色に関する研究』の第 1 報から第 3 報 [11] に詳細な報告がなされており、この報文を基に本研究を行うこととした。



### 1-3 Vat 染料に関する主な研究者の足跡

#### 1-3-1 T. Vickerstaff, The Physical Chemistry of Dyeing, Oliver & Boyd, London

1954 p. 299 [12]

Vickerstaff は 1950 年代までの文献に基づいて、Vat 染料による綿の染色について、1. ロイコ体の収着を表す式、2. 実際の染色におけるロイコ体の吸着の特性、Vat 染料の酸化とソーピングについて述べている。実際の染色に関する今回の研究には、直接関係はしないが、当時染色の機構の理解が難しかったことを示しており、今回の技術的研究に役立つと思われるので紹介する。

#### The adsorption of leuco vat dyes on cellulose

Vat 染料のロイコ体の綿への収着は、染料の分子量が小さい場合にはヘンリー型であるが分子量が大きくなる、すなわち、実際の染料程度になるとフロインドリッヒ型になる。これは直接染料の収着挙動と同じで、大きな疎水性基を持ち、一般に還元により 2 価のマイナスイオンであるロイコ体の、直接染料との類似性によるものである。平衡収着から算出した綿と染料液中の濃度比は  $2 \times 10^3$  モル/kg /モル/l 程度で、収着エネルギーは 5.8 kcal/モル程度である。これはかなり高いエネルギーである。この収着のエネルギーが何に起因するかを、具体的に水素結合、ファンデアワールス相互作用、構造的要因などを挙げて議論しているが、合理的な理由を見出していない。1951 年当時は、まだ、疎水性相互作用の概念が確立していなかったもので、議論できなかった面もある。また、染浴には  $\sim 1$  mol/l に及ぶ苛性ソーダと還元剤が電解質として存在するが、このことも確かに収着平衡定数を大きくしている。

このような染浴中では染料ロイコ体は分子分散しているとともに、2 量体以上の会合体としても存在している。この溶液から綿への収着は、繊維表面への収着と内部への拡散とが同時に起こっている。さらに繊維内部でも聚合（結晶化）が起こっており、これらの条件は制御できないので、収着の熱力学量の意味も単に見かけのものでしかない可能性が高い。現在もこれらの問題は解明されておらず、染色に際しては、表面への吸着を含む見かけ上の収着に注意を払う必要がある。

#### Practical characteristics of leuco vat dye adsorption

Vat 染料による染色では、いわゆるストライク性と均染性が問題になる。ストライク性とは数分程度の短い時間に濃い染着が起こることをいい、均染性とは、布上の不均一な染め斑や、一本の繊維内でのリング染色などの染料濃度の不均一性のないことをいう。ストライク性の高い染料がどこに染着しているかは、当時は分かっていたし、今も明らかでない。

Vickerstaff は、染料の半染時間が 1~10 数分のストライク性と、全体の収着から評価した相対的拡散係数および平衡時における吸尽率の間に、合理的な相関を見出せなかった。このことは、当時収着が表面と内部で起こることを区別しておらず、全体として評価しているために、それ以上解析できなかったことに依っている。

#### The oxidation and soaping of vat dyes

染色直後は、綿中に収着された染料の長軸は、繊維の長軸に平行に存在するが、酸化に

より周囲の環境との親和性を失って結晶化する。この過程は、ソーピングにより促進され、最終的には、染料の長軸が繊維分子の軸に直角に配向した結晶となる。この結晶は、繊維の表面や、ルーメン内に排出されるものがあるので、使用前にソーピングにより除かなければならない。

### 1-3-2 黒木宣彦、染色理論化学、槇書店、東京、1966 [13]

本書で黒木は 1960 年までの欧米における Vat 染色についての研究をまとめている。彼は、Vickerstaff に従って、染色工程を次の 5 つの段階に分けて示し、そのうち 3 と 5 についての研究を総括している。

1. 染料の水分散物の調製、
2. 水溶性ロイコ体への還元、
3. ロイコ体の収着、
4. 繊維中の染料の再酸化、
5. ソーピング

実際の浸染においては、2. の還元が完全に行われること、3. のロイコ体の繊維表面および内部への収着、4. の繊維中の染料の均一な再酸化、ソーピングによる染料の再配向と結晶化による色相、堅牢度の安定化が重要である。1. はパッドドライーキュアなどの染色法において重要であるが、5. のソーピングは、技術的に問題はない。黒木が指摘する 3. と 5. の過程についての問題点は以下のとおりである。

- ① 多くの直接染料と Vat 染料の収着速度の比較から、Vat 染料の拡散速度は前者の約 1/2 である。そのためできれば高温での染色が望ましいが、従来は高いストライク性や、空気中の酸素との制御されにくい接触のため、比較的低温で染色する方法がとられている。
- ② ～95℃の高温では、均染性が得られ難いため、通常は 65℃付近の低温で染色される。
- ③ 染浴にアルカリと還元剤に由来する電解質を多量に含んでいるため、さらに電解質を加えても吸盡の調節はほとんどできない。

さて、工業染色においては、3. の繊維表面の収着と内部への拡散が特に問題になる。本研究ではこの点に注意するため、フィルム巻層法で繊維内部への拡散は定量的に評価できるが、表面吸着の問題は染料の疎水性と繊維表面の性質によって決まっているので、制御することができず、実際的に対応するのが難しい問題である。5. のソーピングについては Vickerstaff も議論しているが、現状で特に技術的に問題はない。黒木が取り上げていない 2. 4. については、実際上は実は問題がある。

### 1-3-3 H. Zollinger, Color Chemistry, VCH, N. Y. 1987 [14]

Zollinger は、企業の経験も持つスイス連邦工科大学の染料・染色学者であったが、彼の時代には、染料は染色が主な用途でなく、光—電子機能を持つ色素としての用途に向かっていたために、Vat 染料については詳しくは述べていない。この本では、キノノーハイドロキノンの酸化—還元反応について詳しく述べられている。

### 1-3-4 まとめ

以上の三つの成書は、Vat 染料による染色について、当時化学的に不明であった問題に

ついて論じている。特に黒木のまとめの 2、3、4、5 は工業染色においても問題になることを含んでいるが、その後、化学的な研究が進まなかったこともあって、これらの問題点があることを認識しつつ、再現性のある工業染色法を確立することが、重要であった。一方、この染料が高い堅牢度を始めとする優れた性能を持ちながら、染色加工技術の難しさから、これまで広く用いられてこなかった経緯からしても、必要な開発の方向であると考えてきた。本研究では、可能な限り高温で染色できる条件を探索し、表面への収着を減少させつつ内部への拡散を高めることを検討した。さらに、再現性のある工業染色法を確立するため、実用的な解決をする方法として酸化過程の最適化を目指し、酸化処理をフィボナッチ数的に給水制御する方法を見いだすに到った。実際の染色では、酸化が急速でありすぎると、おそらく繊維内の染料の均一な結晶化が起こらず、ソーピングでも安定した状態にならない可能性がある。すなわち、実際的な酸化の条件は、できるだけ緩和な条件から最終的には完全に酸化するように制御しなければならない。通常どの染色加工でも行われることであるが、ソーピングにより安定した色相を得ることにも注意を払った。浸染の場合、染浴中のロイコ体の聚合は問題で、この性質が繊維表面での収着に関係していると思われる。ロイコ体と相互作用のある薬剤を加えても緩染作用を持つだけで、適当でない。さらに、ロイコ体を染色機中で安定に保持する実際的な方法にも注意しなければならない。このことが、再現性のある色相と高い日光堅牢度および洗濯堅牢度などを得るための基本的条件であることに留意した。これらのことから、学術と産業が、明確に分かれてくる分岐点があることを指摘したい。

#### 1-4 本研究の目的

本研究の最終目的は、綿ニット用の全自動 Vat 染色システムを開発することである。

綿ニットの Vat 染料染色の実施例は世界的にみても非常に少なく、バッチ染色工場の情報は全く得られていない。フランスの世界的な Polo シャツブランドのラコステを生産している Devanley 社（フランス、シャンパーニュ州、トロア市）が唯一よく知られた企業である。日本においては 1987 年から生産を開始した（株）紅三足利工場が 2012 年 6 月まで行っていた。その後は大阪染工（株）に引き継がれ加工されている。前項 1-3 で述べたように、バッチ染色は染色現場での実施例が論理的に解明されたことは少なく、多くの染色工場は反応染色などと同様の染色機構と考え、従来の経験と勘に頼って実施されてきているので Vat 染料によるバッチ染色が成功していないのが実情である。Vat 染色では還元状態での染色機構は直接染料と同じ挙動を示すことを理解している染色工場は稀である。何故ならば、実用染色で直接染料を使用している例は激減しており、中国、インドネシア、ベトナムなどからの輸入品もほとんどが反応染料で染められようになっているからである。Vat 染料による綿ニットのバッチ染色における問題点は以下のように多岐にわたっている。

##### 1. 染色斑の発生

イ ロープ斑＝通常染色の斑の発生状態と同じ

ロ 浮き斑＝染液から浮いて界面の場所が輪染み状態になる

ハ 酸化斑（発色斑）＝下晒し加工斑のように見える

ニ 濃いシミ斑、スポット斑とも言う

## 2. 再現性の問題

ホ 試験室のピーカーテストと現場での再現性

ヘ 現場染色でバッチ間での繰り返し染色の再現性

3. 身生地と襟、袖など付属との色合わせの難しさ（実用染色上大きな問題である）
4. 樹脂加工による色相変化（一般的に反応染料よりも色相変化が大きい）
5. ターコイス、スカーレットなど染色できない色相がある（該当染料が存在しない）
6. 同浴での上掛け（トッピング）が出来ない
7. 染め斑などの修正が非常に困難なので他の濃色、例えば黒などに染め替えるが、大量な発注があるという生産背景がなければ難しい
8. 染料コストが反応染料に比べて高い

上記のような色々な問題点があるが、染色に関して言えば 1. 2. 3. を解決することにより、Vat 染色の汎用性が得られることになる。これらを解決すべく（株）紅三、足利工場では 1989 年（株）日阪製作所と Vat 染色対応染色機の開発を共同で行い、Vat 染色の量産化を目指した。この時点での Vat 染色用液流染色機の条件は以下に示す通りであった。

1. 染色中に染色機缶体への空気の出入りが全くないこと
2. オーバーフロー水洗の装置がついていること
3. 注水時に水の供給量を調節することができること
4. 布速スピードを調節できること（インバーター制御）
5. 染色中の生地が外から観察できること（染色機に覗き窓が入口部の他にあること）

しかし、上記の条件を備えていても完璧な染色加工はできなかった。そこで窒素ガス発生装置を導入し、染色機缶体に最大の問題である染料の還元を完全に行うため窒素ガスを封入して還元染色を行うことにより、スレンマリン（Vat 染色による Navy 色）の染色加工にどうにか成功した。しかし、直行率は 85%程度強に留まっていた。この直行率を上げることが喫緊の課題であったが、残念ながら給水バルブの絞り方や布の回転速度調整などでの人為的な操作ミスなどもあり、通常反応染色のような直行率 95%には及ばなかった。この問題を解決する全自動 Vat 染色機を開発することが、課題として永年残されていた。

本研究では上記の問題点を解決するために Vat 染料の基礎的検討を行い、その知見を基に密閉型液流染色機の改良点を見だし、実際の全自動システムを開発することを目的とした。それに先立ち酸化→還元→酸化の過程についての基本的な知識を得る目的で、まず還元されて直接染料型イオンになった 3 種の染料の繊維内部への拡散挙動—濃度分布を調べた。これは異なる拡散を持つ染料による混合染色についての知見を与えるものである。

前述の通り、近年 Vat 染料がイオン型になってセルロース繊維の中に入る過程を詳しく調べた研究はない。Vat 染料の繊維表面に対する収着と内部への拡散がすなわち染着ということになり、特に内部への拡散が染色物の堅牢度などに深く関係するため、この過程の研究が重要である。そこで本研究では染料イオンの拡散過程を明らかにする目的で、前述のフィルム巻層法[11、15]を用いて、この過程を調べることを最初の課題とした。得られ



た一連の知見をビーカー試験での綿織物染色に応用し、その後実際の密閉型液流染色機にて綿ニットに応用出来る処方を確立することを目的とした。一般的に綿織物は染色加工中に経方向のテンションには耐性があり加工設備を選ばないが、綿ニットは経方向のテンションを嫌うので、テンションを余り掛けずに染色加工をする工夫が必要とされる更に Vat 染料で一回の染色で深みのある濃色を出すことは難しいとされているが、本研究では、最も濃色であるフルブラックについてフィルム巻層法、ビーカー実験などで試験検討し、綿ニットに対し一回の染色で濃染化出来る染色法を開発し、全自動液流染色機で確立することを目的とした。

### 1-5 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第1章は序論であり、人類の有史からの染色方法や Vat 染料に関わる歴史的経緯と背景、Vat 染色の反応機構などを記述し、研究書の記述について要約し、本研究の目的、博士論文の構成について述べている。

第2章ではフィルム巻層法により Vat 染料がセルロース繊維内への拡散挙動をフィルム巻層法により定量的に評価し、染色温度や塩濃度の影響を調べ、実用染色の基礎となる染色過程を明らかにした。

第3章では Vat 染色の概要を述べ、染色工程上、最も重要な酸化処理の基礎データを得るために、セロファンフィルムを用いフィルム巻層法で三原色の単色と混合系によるロイコ塩の酸化速度を検討した。

第4章ではビーカーテストでの綿織物染色過程で還元電位と pH を測定し、染色条件（染色温度、時間、還元剤濃度やアルカリ濃度、浴比）の違いによる酸化還元電位の変化を追跡し、実機での染色に応用できる制御法を検討した。

第5章では上記第2～4章で調べた知見に基づいて実機での応用を試みた。実験の過程で得られたデータを基に、染色機缶体の密閉保持に伴う液面制御、還元・酸化状態を制御するための ORP 計の設置、フィボナッチ数によるオーバーフロー水洗の給水制御など種々の改良を加えた。

第6章では Indanthren Direct Black RB coll.の濃染化について染色温度と時間の検討や有機溶媒などの効果を検討し、第5章で開発した改良型全自動液流染色機を用いて、バッチ染色では不可能とされていた Vat 染料による濃色フルブラックの染色を一回の染色工程で行えることを実証した。

第7章は本研究で得られた結論を述べた。

## 第2章 Vat 染色の基礎的検討

### 2-1 緒言

従来、Vat 染色において、染料が繊維内に拡散する挙動を定量的に調べた研究は見当たらない。関戸・松井らのセロファンフィルム巻層法の研究[11、15]により、染料の拡散係数を定量的に評価出来る。本法は染色挙動に対する温度や塩濃度の影響を定量的に把握できる唯一の方法である。しかし実用条件に対応する拡散係数の変化はこれまで報告されたことはなかった。バット染料の繊維表面に対する収着と内部への拡散がすなわち染着ということになり、特に内部への拡散が染色物の堅牢度などに深く関係するため、この過程が重要である。

そこで本研究ではセルロース繊維のモデル系としてセロファンを用いたフィルム巻層法を用いて、還元状態での染料イオンの拡散過程を明らかにすることを目的とした。還元されてイオン型になった3種の染料の繊維内部への拡散挙動—濃度分布を調べることを目的とした。これは異なる拡散係数を持つ染料による混合染色についての知見を与える。なお、以後本研究でセロファンフィルムと綿織物を綿ニットのモデルとして用いるが、ニットを構成する綿と化学的にほとんど変らないセルロース材料のモデルで、知見を得ようとしたものである。

### 2-2 フィルム巻層法とは

フィルム巻層法とは、拡散した染料の濃度分布から拡散係数を求める実験方法である。セロファンフィルムを5cm幅に切り、直径1cmのガラス棒に巻きつける。セロファンフィルムは24時間以上蒸留水に浸し、膨潤させたものを用いる。水中で気泡がフィルムの間に入らないように巻きつける。フィルムが巻き終わったら細いガラス棒でフィルムの端を押さえ、上下を輪ゴムで巻きつけ固定する。ガラス棒のフィルムと反対側にゴム栓を付けておく(Fig. 2-1)。

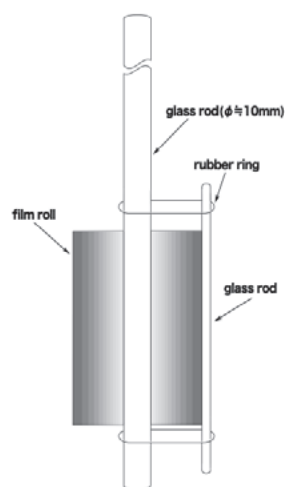


Fig. 2-1 セロファン巻層のモデル図

窒素雰囲気中（グローブボックス中、 $N_2$  流量 8 l/min であらかじめ 30 分間満たしておく）で染色液とフィルムの巻層を試験管に入れ、ゴム栓で栓をする。栓がとれないようにセロハンテープで固定し、試験管を恒温槽(Fig.2-2)につけ 110 stroke/min で振とうさせながら所定温度・時間で染色を行う(Fig. 2-3)。染色前後の染色中の試験管の様子をそれぞれ Fig. 2-4、2-5 に示す。染色後は染色液から取り出し、巻層表面を水洗いし、巻層を開き、フィルム上の染液をキムワイプでとり乾燥させる。染色液から取り出した段階から空気中の酸素によって酸化され、少しずつフィルムの色に変化がみられる。得られた酸化させたフィルムを Fig. 2-6 に示す。各層の区切り目はおさえたガラス棒の跡である。フィルム巻層の 5 層目以降に見られるように上下からの拡散もあるが、中央の部分を用いることで無視できる。この方法により、一定温度、一定時間、還元型の染料を拡散させたフィルム巻層の開巻、吸光度測定により濃度分布を測ることができる。

## 2-3 実験

### 2-3-1 試料

- ・セロファンフィルム（フィルムの厚さ 膨潤時 0.0043 cm） フタムラ化学株式会社
- ・Indanthren Red FBB coll. (C.I. Vat Red 10 構造式は Fig. 2-7)
- ・Mikethren Blue RS H/C (C.I. Vat Blue 4 構造式は Fig. 2-8)
- ・Mikethren Yellow GCN S/F (C.I. Vat Yellow 2 構造式は Fig. 2-9)
- ・Indanthren Direct Black RB Coll. (C.I. Vat Black 9 構造式は Fig. 2-10)  
ダイスタージャパン株式会社
- ・ $Na_2S_2O_4$ (ハイドロサルファイト) 和光純薬工業株式会社 (Vat 染料の還元剤)
- ・NaOH(苛性ソーダ) 和光純薬工業株式会社 (Vat 染料のアルカリ剤)
- ・ $C_6H_5NO_5NaS$  (メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム)  
BASF 株式会社 (Vat 染料の酸化剤)

### 2-3-2 装置

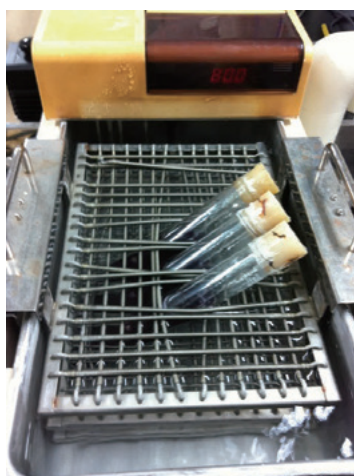


Fig. 2-2 振とう式恒温槽

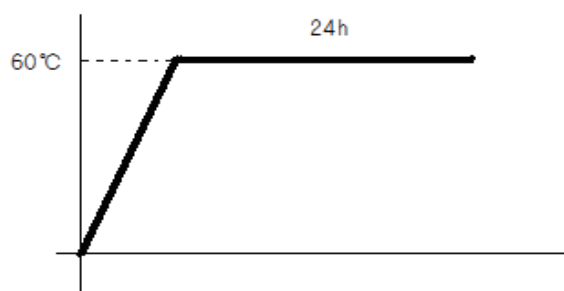


Fig. 2-3 染色時間モデル



Fig. 2-4 染色前

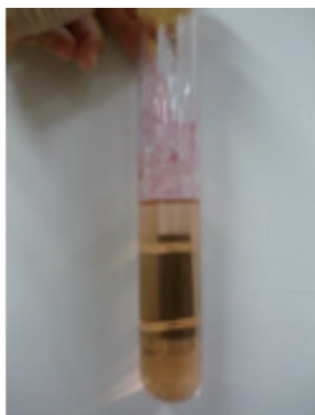


Fig. 2-5 染色後

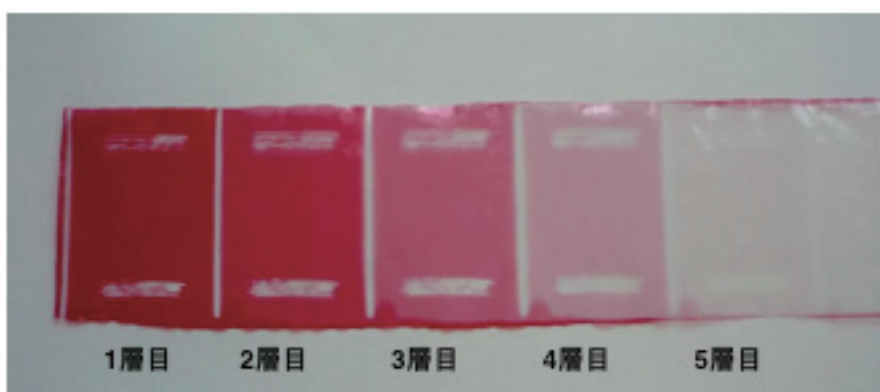
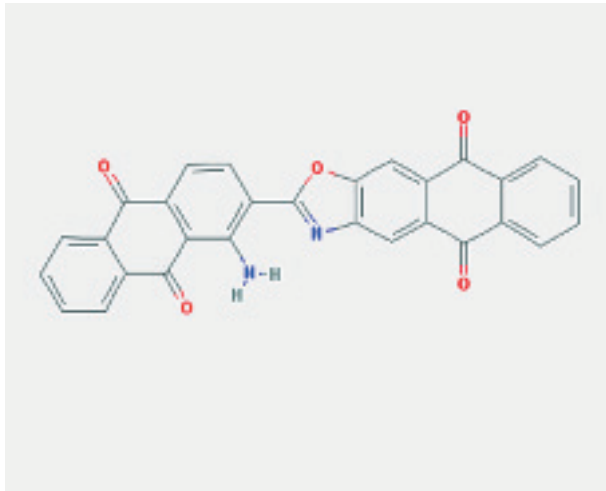


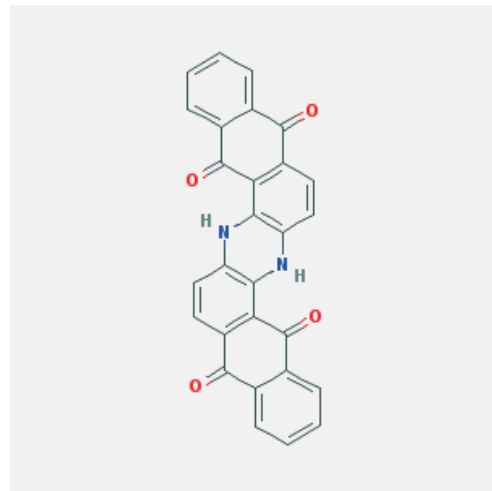
Fig. 2-6 染色完了後洗浄し、乾燥したフィルム





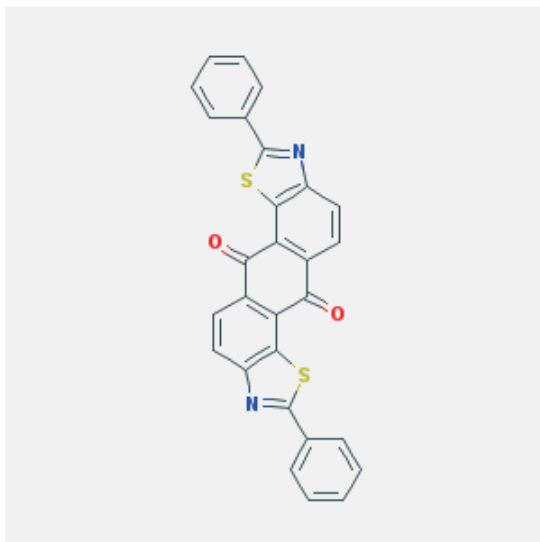
C.I. Vat Red 10 Indanthren Red FBB coll.  
分子量 470

Fig. 2-7 染料構造式



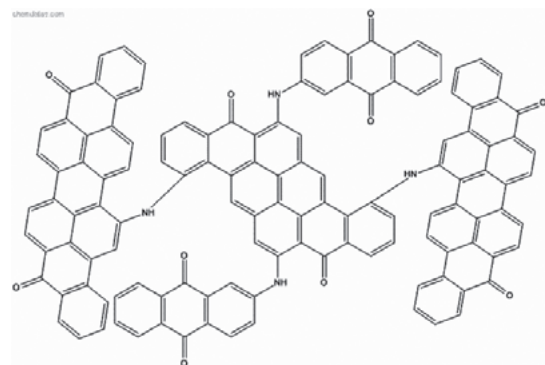
C.I. Vat Blue 4  
Mikethren Blue RS H/C  
分子量 442

Fig. 2-8 染料構造式



C.I. Vat Yellow 2 Mikethren Yellow GCN S/F  
分子量 474

Fig. 2-9 染料構造式



C.I. Vat Black 9  
Indanthren Direct Black RB coll  
分子式  $C_{126}H_{58}O_{10}N_4$

Fig. 2-10 染料構造式

## 2-3-3 フィルム巻層法の染色条件

### 2-3-3-1 染色液の調製

以下の染色液の調製は全てグローブボックス内の窒素雰囲気下で行った。

#### 三原色の単色系での染色

蒸留水 90ml に NaOH を溶解させた。その NaOH 水溶液の内、約 10 ml を別のビーカーに取り、染料 0.010 g を分散させた。その後  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (ハイドロ) を加えよく攪拌した後、残りの NaOH 水溶液を加え全量を 90 ml にした。例えば 5.6 g/l の NaOH と 6 g/l のハイドロの場合、NaOH を 0.504 g、ハイドロを 0.54 g 使用した。この染色液の内 50 ml を測り取り、染色にはこの染色液 50 ml を用いた。

#### 三原色の混合系での染色

3 色の染料を 2 色ずつ(赤/黄系、赤/青系、黄/青系) 1:1 の重量比で混合して染色を行った。その後、3 色の染料を 1 : 1 : 1 の重量比で混合して染色を行った。二色系では染料を各 0.010g、常温の 2.8 g/l の NaOH 水溶液を用い、ハイドロの濃度を 2 g/l とした(全量 90ml) 各色の染色液を上記の条件で調製し、50 ml ずつ取り全量を 100 ml として用いた。三色系では染料を各 0.0168g、常温の 2.8g/l の NaOH 水溶液を用い、ハイドロの濃度を 2g/l とした。(全量 90ml) 各色の染料液を上記の条件で調製し、30ml ずつ取り全量を 90ml として用いた。

#### Indanthren Direct Black coll.の染色

蒸留水 90ml に NaOH を溶解させた。その NaOH 水溶液の内、約 10 ml を別のビーカーに取り、染料 0.010 g を分散させた。その後  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (ハイドロ) を加えよく攪拌した後、残りの NaOH 水溶液を加え全量を 90 ml にした。例えば 8.4 g/l の NaOH と 6 g/l のハイドロの場合、NaOH を 0.756 g、ハイドロを 0.54 g 使用した。この後窒素雰囲気中で、調製した染色液の内 50 ml を測り取り、染色にはこの染色液 50 ml を用いた。

### 2-3-3-2 染色液の条件変化 (苛性ソーダとハイドロの量)

#### 三原色の単色系での染色

常温の 2.8 g/l、5.6 g/l の NaOH 水溶液を用いた。ハイドロの濃度を 2 g/l、4 g/l、6 g/l、8g/l とした。

#### 三原色の混合系での染色

染料を各 0.0168g、常温で 2.8g/l の NaOH 水溶液を用い、ハイドロの濃度を 2g/l とした。(全量 90ml) 各色の染料液を上記の条件で調製し、30ml ずつ取り全量を 90ml として用いた。

#### Indanthren Direct Black coll.の染色

常温で 2.8 g/l、5.6 g/l、8.4 g/l の NaOH 水溶液を用いた。

ハイドロの濃度を 2 g/l、4 g/l、6 g/l とした。

### 2-3-3-3 染色の条件変化 (染色温度と時間)

#### 三原色の単色系での染色

- ・ 60℃で染色時間を 12 時間、24 時間、48 時間、72 時間で行った。
- ・ 70℃で染色時間を 12 時間、24 時間で行った。

- ・ 80℃で染色時間を 12 時間で行った。

### 三原色の混合系での染色

- ・ 60℃で 72 時間染色を行った。

### Indanthren Direct Black coll.の染色

- ・ 60℃、70℃、80℃でそれぞれ染色時間を 72 時間で行った。

高温で染色する時、蒸気の影響で染色中に試験管の蓋をしているゴム栓が外れてしまうことがあった。対処として以下の方法をとった。

- ・ セロハンテープと試験管の接着面積が増えるように、ゴム栓から試験管にかけて斜めにセロハンテープを貼った。
- ・ 蒸気がこもらないように恒温槽のふたを閉めずに染色し、こまめに給水をした。
- ・ ガラス棒にふれないようにゴム栓に小さい穴を開け、そこに針金を通しゴム栓と試験管が外れないように固定した。

### 2-3-3-4 拡散係数の算出

染色したセロファンフィルムの各層の吸光度測定結果から関戸・松井 [14] の方法を用い、文献中の附表 1、2 より、 $\zeta$  の値を求め平均値をとった。吸光度はShimazu UV-2450 を用いて測定した。

求めた値を下記の(1)式に代入し拡散係数Dを算出した。

$$D = \frac{\varepsilon^2}{4} \times \frac{1}{t} \times \frac{1}{\zeta^2} \quad (1)$$

$\varepsilon$  : セルロースフィルムの厚さ      0.0043 cm

$t$  : 染色時間 (min)

$\zeta$  : 関戸・松井の方法より求められる変数

## 2-4 結果と考察

### 2-4-1 Mikethren Blue RSN S/F (C.I.Vat Blue 4)

#### 染色温度の影響

温度が高いほど内部まで拡散したが80℃のとき染色したフィルムの色合いが異なっている(Fig. 2-11)。これは、通常可逆的な染色工程だが高温により不可逆的な過還元が起こったためであると考えられる。過還元のモデルを Fig. 2-12に示す。ハイドロの量が多くなると過還元が生じ、色相が変化し、実用上の使用ができなくなる。

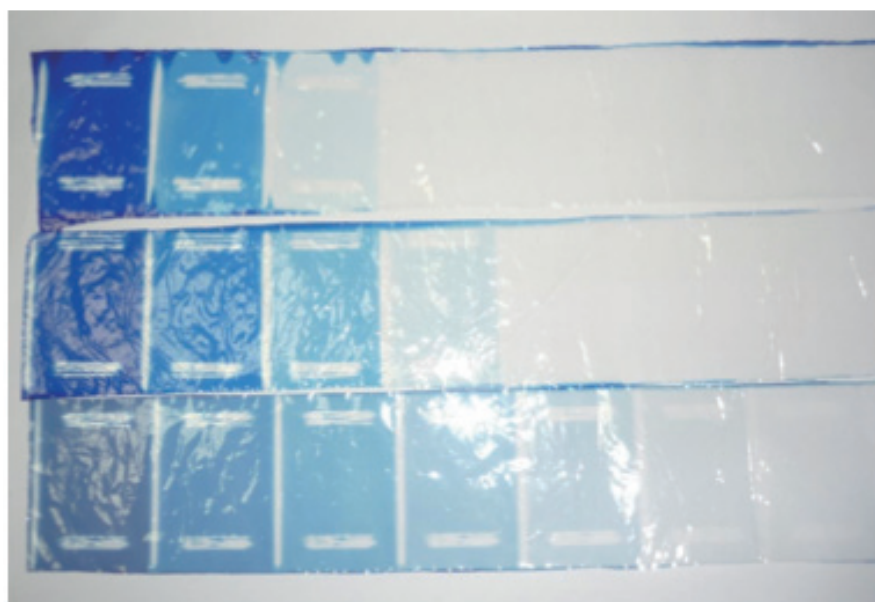


Fig. 2-11 温度の影響(青)(上から 60℃、70℃、80℃)

NaOH 5.6 g/l ハイドロ 4 g/l 染色時間 12 h

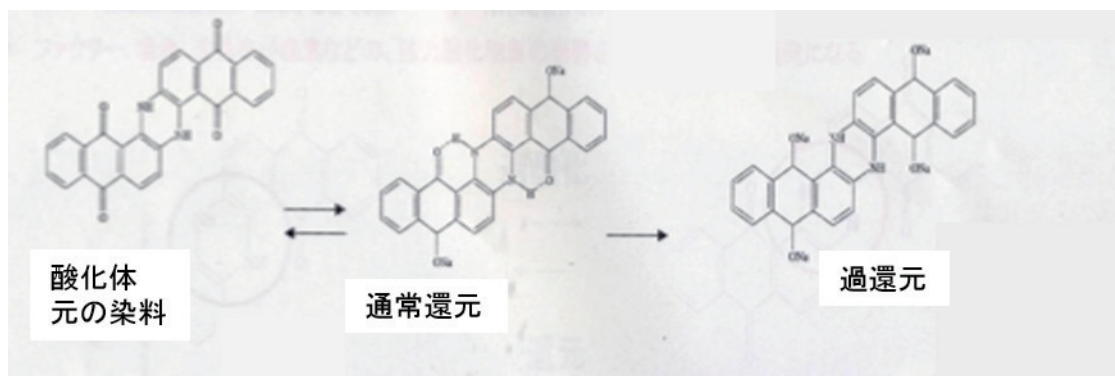


Fig. 2-12 過還元モデル

### 染色時間の影響

時間が長いほど内部まで拡散している(Fig. 2-13)。しかし72 時間のとき過還元に近い色になってしまったため、NaOH とハイドロの濃度をそれぞれ半分にしたところ、72 時間染色を行っても過還元を起こすことなく内部まで拡散している(Fig. 2-14)。

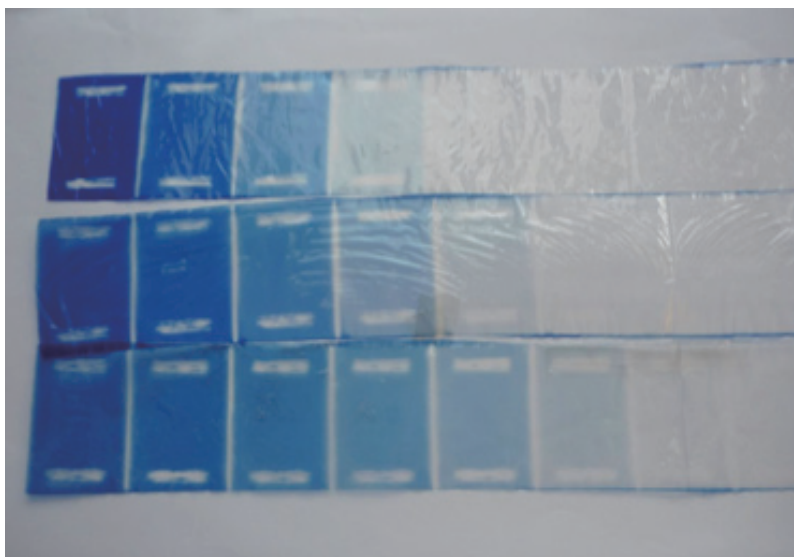


Fig. 2-13 時間の影響(青)(上から 24 h、48 h、72 h)  
NaOH 5.6 g/l ハイドロ 4 g/l 染色温度 60℃

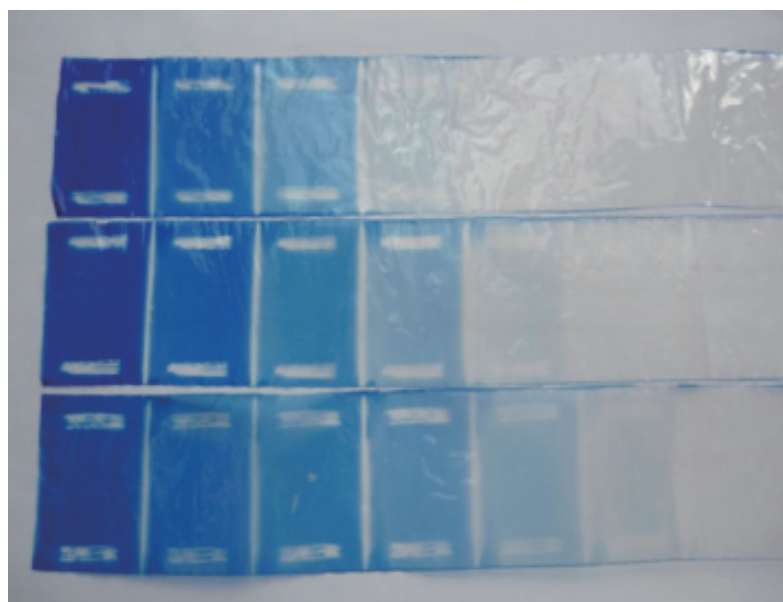


Fig. 2-14 時間の影響(青)(上から 24 h、48 h、72 h)  
NaOH 2.8 g/l ハイドロ 2 g/l 染色温度 60℃

### ハイドロの影響

ハイドロの量を変えても拡散性に変化はなかったが、色相が変化し 4 g/l 以上で過還元を起こすことがわかった(Fig. 2-15)。

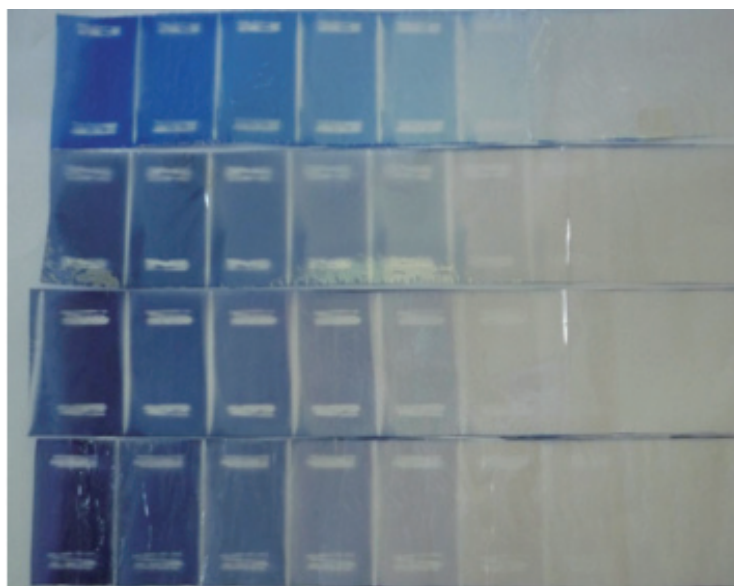


Fig. 2-15 ハイドロの影響(青)(上から 2 g/l、4 g/l、6 g/l、8 g/l)  
NaOH 2.8 g/l 染色温度 60℃ 染色時間 72 h

### **2-4-2 Indanthren Red FBB coll. (C.I.Vat Red 10)**

#### 染色温度の影響

染色温度が高いほど内部まで拡散した。

染色温度を変化させても色相は変わらなかった(Fig. 2-16)。

#### 染色時間の影響

時間が長いほど内部まで拡散した。

時間を変化させても色相は変わらなかった(Fig. 2-17)。

#### ハイドロの影響

ハイドロの量を変えても拡散性に変化はないが、濃度は濃くなり色相は変わらなかった(Fig. 2-18)。

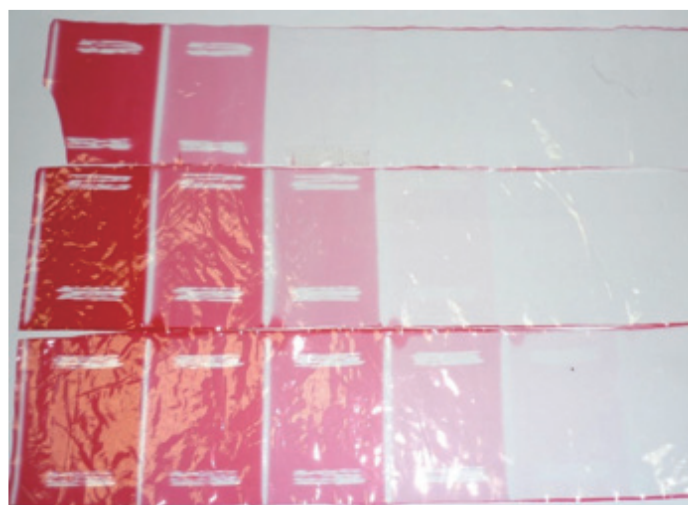


Fig. 2-16 温度の影響(赤) (上から 60℃、70℃、80℃)  
NaOH 5.6 g/l ハイドロ 4 g/l 染色時間 12 h

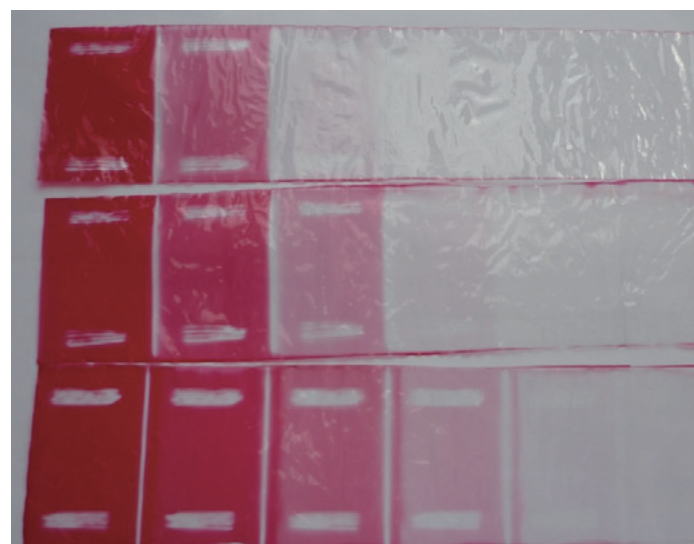


Fig. 2-17 時間の影響 (赤) (上から 24 h, 48 h, 72 h)  
NaOH 2.8 g/l ハイドロ 2 g/l 染色温度 60℃



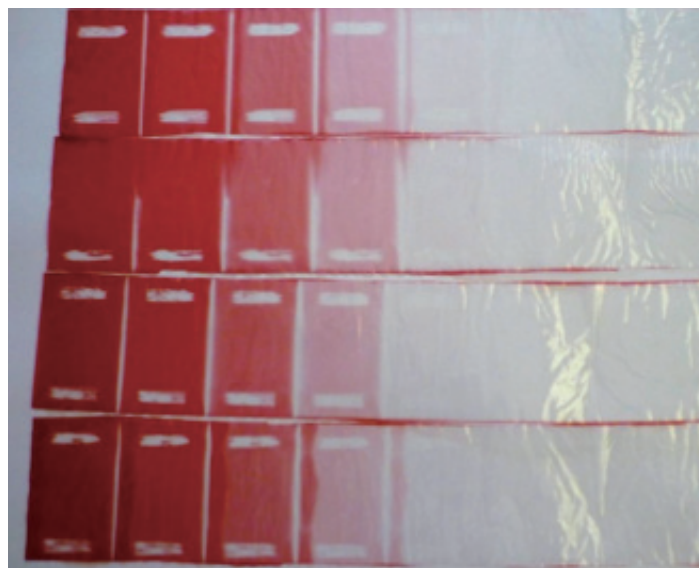


Fig. 2-18 ハイドロの影響(赤) (上から 2 g/l、4 g/l、6 g/l、8 g/l)  
NaOH 2.8 g/l 染色温度 60°C 染色時間 72 h

#### 2-4-3 Mikethren Yellow GCN S/F U/C(黄)

##### 染色温度の影響

染色温度が高いほど内部まで拡散した。

染色温度を変化させても色相は変わらなかった(Fig. 2-19)。

##### 染色時間の影響

染色時間が長いほど内部まで拡散した。

染色時間を変化させても色相は変わらなかった (Fig. 2-20)。

##### ハイドロの影響

ハイドロの量を変えても拡散性に変化はないが、濃度は濃くなり色相は変わらなかった(Fig. 2-21)。

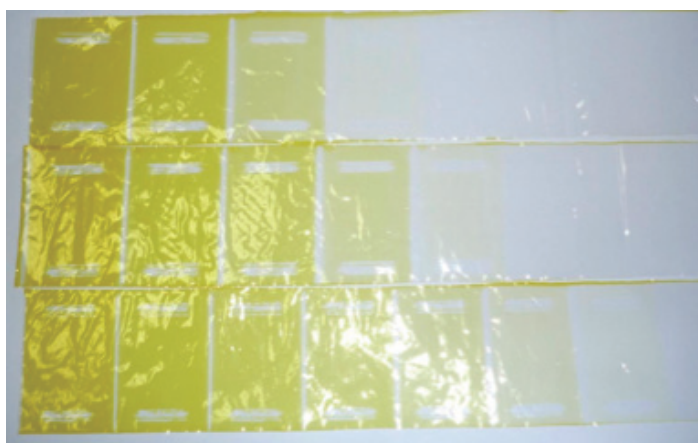


Fig. 2-19 温度の影響(黄) (上から 60°C、70°C、80°C)  
NaOH 5.6 g/l ハイドロ 4 g/l 染色時間 12 h



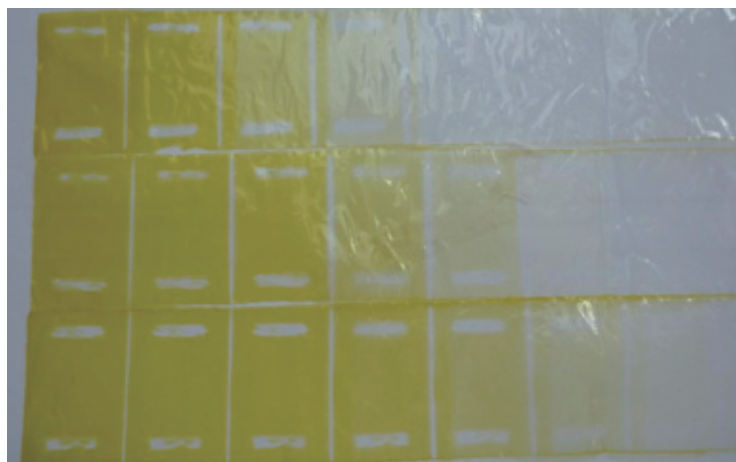


Fig. 2-20 時間の影響(黄) (上から 24 h、48 h、72 h)  
NaOH 2.8 g/l ハイドロ 2 g/l 染色温度 60℃

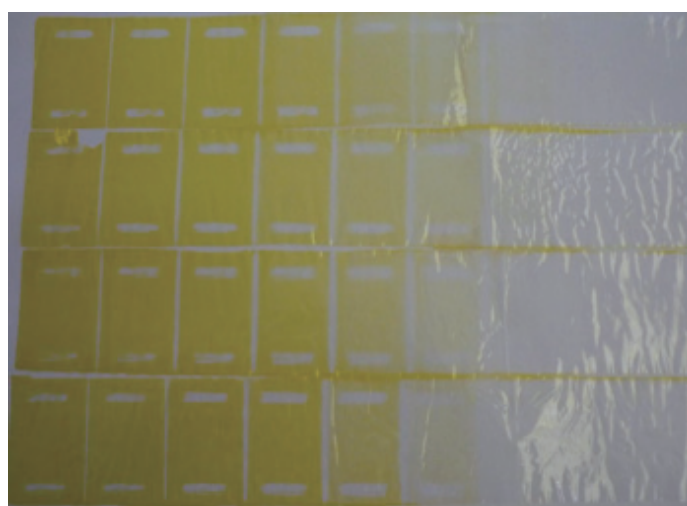


Fig. 2-21 ハイドロの影響(黄) (上から 2 g/l、4 g/l、6 g/l、8 g/l)  
NaOH 2.8 g/l 染色温度 60℃ 染色時間 72 h

#### 2-4-4 単色系と混合系の比較

2色混合系の染色結果を Fig. 2-22、3色混合系の染色結果を Fig. 2-23 に示す。単色系と混合系の染色を比較するため、同条件(NaOH 2.8 g/l、ハイドロ 2 g/l、60℃、72h)で染色したフィルムの各層の吸光度の測定を行った。Fig. 2-22 より、赤/黄系では黄の拡散がブロックされ、赤/青系では青の拡散がブロックされ、黄/青系では青の拡散がブロックされている。いずれの場合も染料同士の相互作用が見られる。Fig. 2-23 より、三色混合系の場合は青が最もブロックされ、赤/黄系の色相に近似している。

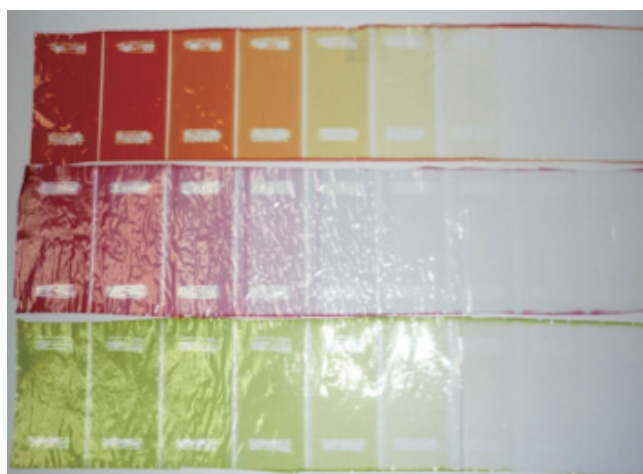


Fig. 2-22 2色混合系の染色結果(上から赤/黄系、赤/青系、黄/青系)  
NaOH 2.8 g/l ハイドロ 2 g/l 染色温度 60℃ 染色時間 72 h

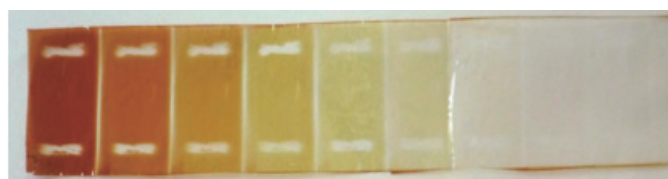


Fig. 2-23 3色混合系の染色結果 (青/赤/黄系)  
NaOH 2.8 g/l ハイドロ 2 g/l 染色温度 60℃ 染色時間 72 h

## 2-4-5 拡散係数の算出

### 三原色の拡散係数の比較

各色の吸光度曲線を Fig. 2-24、2-25、2-26 に示す。吸光度とは特定の波長の光に対して物質の吸収濃度を示す尺度である。

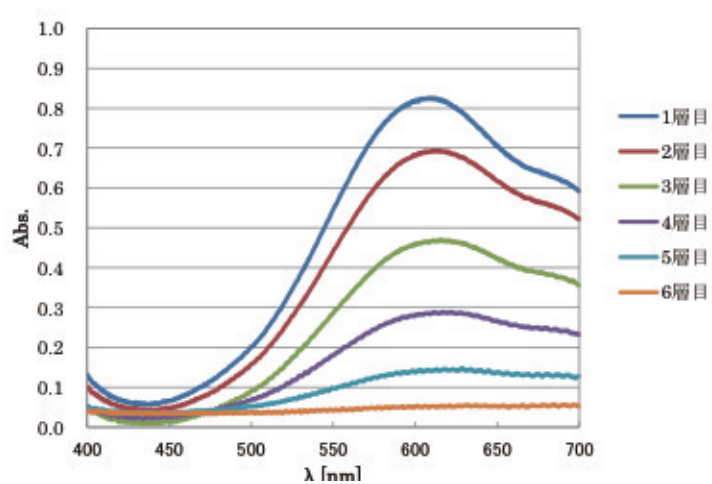


Fig. 2-24 Indanthren Blue RSN S/F H/C (青)の吸光度曲線  
染色時間 60℃ x 72時間 NaOH 2.8 g/l、ハイドロ 2 g/l

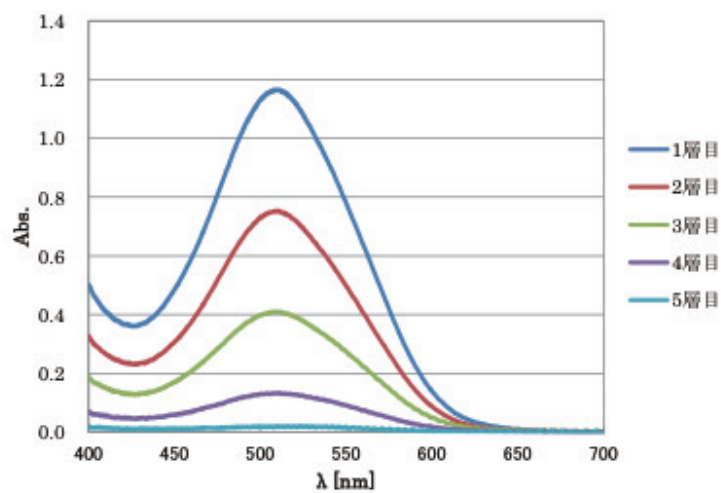


Fig. 2-25 Indanthren Red FBB coll.(赤)の吸光度曲線  
染色時間 60℃ x 72時間 NaOH 2.8 g/l、ハイドロ 2 g/l

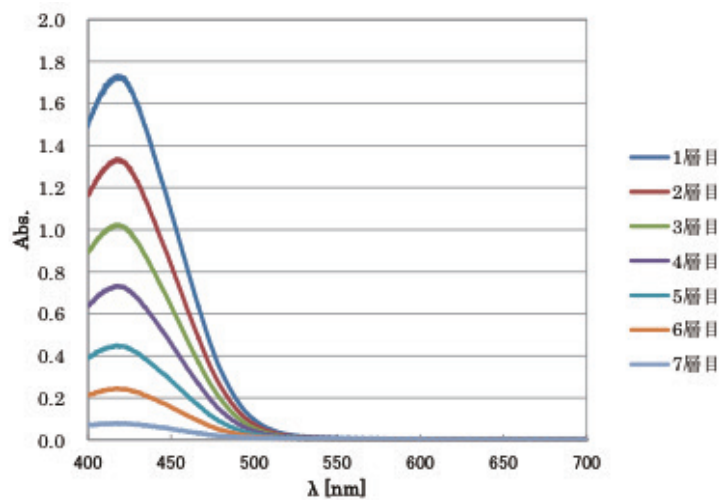


Fig. 2-26 Mikethren Yellow GCN S/F U/C(黄)の吸光度曲線  
染色時間 60℃ x 72 時間 NaOH 2.8 g / l、ハイドロ 2 g / l

吸光度は各色の最大吸収波長の値を用いた。

Table 2-1、2-2、2-3 に吸光度曲線から求めた $\zeta$ を示す。

Table 2-1 Mikethren Blue RSN S/F H/C の吸光度から算出した $\zeta$ の値

i	Abs.	$Ci+1/Ci$	$\zeta$
1 層目	0.823	0.8408	0.1331
2 層目	0.692	0.6705	0.2277
3 層目	0.464	0.6164	0.2291
4 層目	0.286	0.4930	0.2622
5 層目	0.141	0.3759	0.2899
6 層目	0.053	-	-
		平均	0.2284

Table 2-2 Indanthren Red FBB coll.の吸光度から算出した $\zeta$ の値

i	Abs	$Ci+1/Ci$	$\zeta$
1 層目	1.157	0.6456	0.2898
2 層目	0.747	0.5475	0.3043
3 層目	0.409	0.3203	0.3942
4 層目	0.131	0.1450	0.4728
5 層目	0.019	-	-
		平均	0.3653

Table 2-3 Mikethren Yellow GCN S/F U/C の吸光度から算出した $\zeta$ の値

i	Abs	$C_{i+1}/C_i$	$\zeta$
1 層目	1.702	0.7750	0.1858
2 層目	1.319	0.7657	0.1684
3 層目	1.01	0.7139	0.1790
4 層目	0.721	0.6130	0.2083
5 層目	0.442	0.5407	0.2202
6 層目	0.239	0.3264	0.2887
7 層目	0.078	-	-
		平均	0.2084

(1) 式に $\zeta$ を代入して求めた拡散係数はそれぞれ以下の値となった。(72h 染色)

Mikethren Blue RSN S/F H/C 01(青)  $2.05 \times 10^{-8}$  [cm<sup>2</sup>/min]

Indanthren Red FBB coll. (赤)  $8.02 \times 10^{-9}$  [cm<sup>2</sup>/min]

Mikethren Yellow GCN S/F U/C(黄)  $2.46 \times 10^{-8}$  [cm<sup>2</sup>/min]

黄が拡散係数は一番大きく、青、赤の順に小さい結果となった。Fig. 2-27にフィルム表面からの染料濃度と距離の関係を示す。

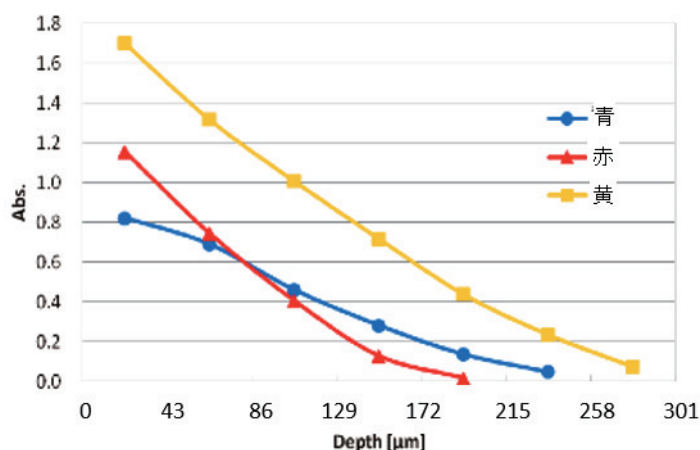


Fig. 2-27 フィルム表面からの染色の深さと吸光度の関係

この吸光度の値からも黄は全体的な収着量も多く、フィルムの内部まで拡散していることがわかる。また赤は青よりも1層目の収着量が多いが、青の方が内部まで拡散している。3つの染料の分子量はほぼ等しく、染料の直線性も変わらない。これらは染料イオンの収着性と拡散性の違いによっている。すなわち収着は黄>赤>青の順に大きく、拡散性は黄>青>赤の順になっている。このように収着性が異なるのは黄が1対のカルボニル基を含むのに対し赤と青は2対のカルボニル基を含み、染料の極性（+-の大きさ）が異なるためと考えられる。一方、拡散性の方は染料構造から考えると、還元されて荷電を持つ位置が分子の端にあるか真ん中にあるかが多いに関係しているためである。Vat染料の繊維への親和力は化学構造に関係が深いとされており、拡散係数の違いは染料の構造の違いによるものと考えられる。結果的に拡散係数の小さい赤が一番多くの酸素原子を持っており、

青、黄の順に少なくなることから、酸素原子を多く持つほど染料のセルロースへの吸脱着が多くなり、拡散性が悪くなるのではないかと考えられる。

#### 2-4-6 拡散係数の染色温度による影響

染料 0.01 g、NaOH 5.6 g/l、ハイドロ 4 g/l、染色時間 12 時間で染色温度のみを変化させた時の各染料の拡散係数を求めた(Table 2-4, Fig. 2-28)。温度が高いほど拡散係数が大きくなっている。これは温度が高いほどセルロース分子の非晶領域の分子運動が盛んになり、自由体積が出来やすく拡散しやすいためであると考えられる。 $D=RT/f$  ( $D$ :拡散係数、 $R$ :気体定数、 $T$ :温度、 $f$ :単位速度で移動する分子に働く力)の関係式より、拡散係数の温度による変化は60℃から80℃で10%の増加でしかない。それより変わっているのは  $f$  (非晶領域などによる)の減少によると考えられる。

Table 2-4 染色温度による拡散係数の変化

染色温度	黄	青	赤
60℃	$3.122 \times 10^{-8}$	$1.553 \times 10^{-8}$	$1.658 \times 10^{-8}$
70℃	$4.575 \times 10^{-8}$	$4.039 \times 10^{-8}$	$2.297 \times 10^{-8}$
80℃	$9.317 \times 10^{-8}$	過還元	$4.695 \times 10^{-8}$

※単位は全て  $\text{cm}^2/\text{min}$

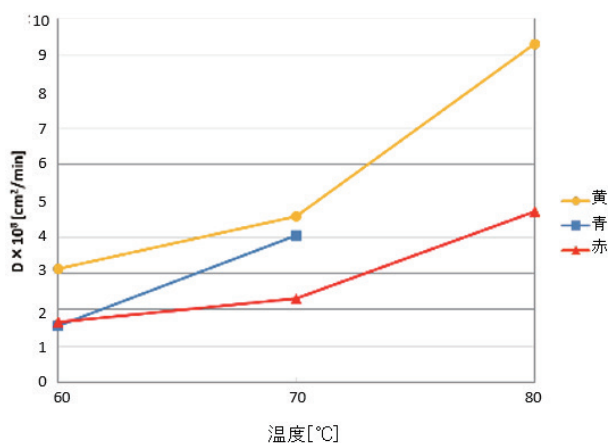


Fig. 2-28 染色温度による拡散係数の変化

#### 2-4-7 拡散係数の染色時間による影響

染料 0.01 g、NaOH 2.8 g/l、ハイドロ 2 g/l、染色温度 60℃で、染色時間のみを変化させた時の各染料の拡散係数を求めた(Table 2-5, Fig. 2-29)。拡散係数は染色時間によらないことがわかる。

Table 2-5 染色時間による拡散係数の変化

染色時間	黄	青	赤
24 h	$2.463 \times 10^{-8}$	$1.770 \times 10^{-8}$	$6.636 \times 10^{-9}$
48 h	$2.207 \times 10^{-8}$	$1.600 \times 10^{-8}$	$7.093 \times 10^{-9}$
72 h	$2.464 \times 10^{-8}$	$2.051 \times 10^{-8}$	$8.019 \times 10^{-9}$

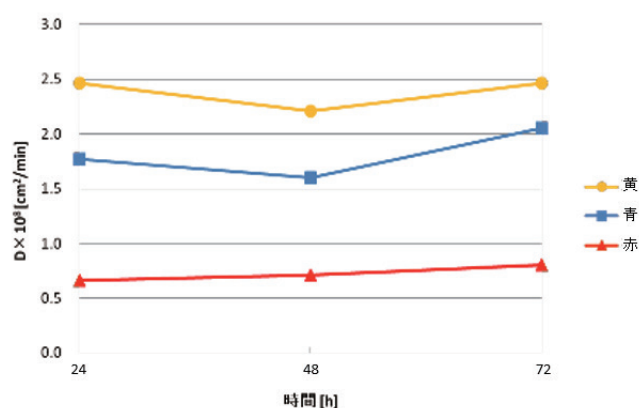
※単位は全て  $\text{cm}^2/\text{min}$ 

Fig. 2-29 染色時間による拡散係数の変化

#### 2-4-8 拡散係数のハイドロの量による影響

染料 0.01 g、NaOH 2.8 g/l、染色温度 60℃、染色時間 72 時間でハイドロの濃度のみを変化させた時の各色の拡散係数を求めた。(Table 2-6、Fig. 2-30) 拡散係数はハイドロの濃度によらないことがわかる。黄と赤はハイドロの濃度を増やしても青のように過還元を起こすことはないが、拡散性に変化はないことがわかる。よって、ハイドロは染料を還元させるために必要最小限の量でよいと考えられる(染色中にフィルム巻層の内部で酸化などは起こっていない)。

Table 2-6 ハイドロの濃度による拡散係数の変化

ハイドロの濃度	赤	黄	青
2 g/l	$8.019 \times 10^{-9}$	$2.464 \times 10^{-8}$	$2.051 \times 10^{-8}$
4 g/l	$9.207 \times 10^{-9}$	$2.374 \times 10^{-8}$	過還元
6 g/l	$8.161 \times 10^{-9}$	$1.865 \times 10^{-8}$	過還元
8 g/l	$7.893 \times 10^{-9}$	$1.878 \times 10^{-8}$	過還元

※単位は全て  $\text{cm}^2/\text{min}$

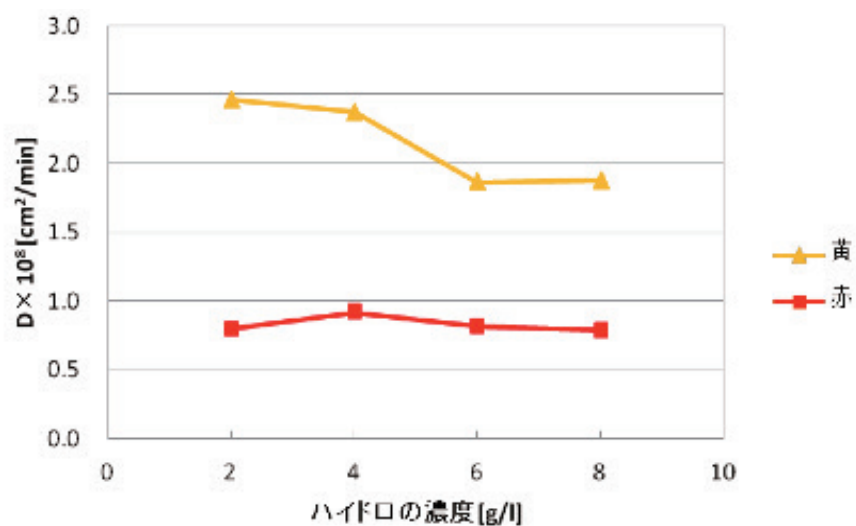


Fig. 2-30 ハイドロの量による拡散係数の変化

#### 2-4-9 赤/黄系

Fig. 2-31 に単色系の足し合わせの吸光度曲線（単色での赤と黄の吸光度を理論的に足し算した吸光度曲線）を示す。Fig. 2-32 に混合系の実際染色した吸光度曲線を示す。

混合系染色において、黄( $\lambda_{\max}=414.2$  nm)は7層目、赤( $\lambda_{\max}=506.3$  nm)は5層目まで拡散し、これは単色系のときと変化はなかった。色合いも6層目と7層目はほとんど黄である。しかし全体的な収着量は黄のみが減少しており、1層目から5層目は赤が強いと考えられる。

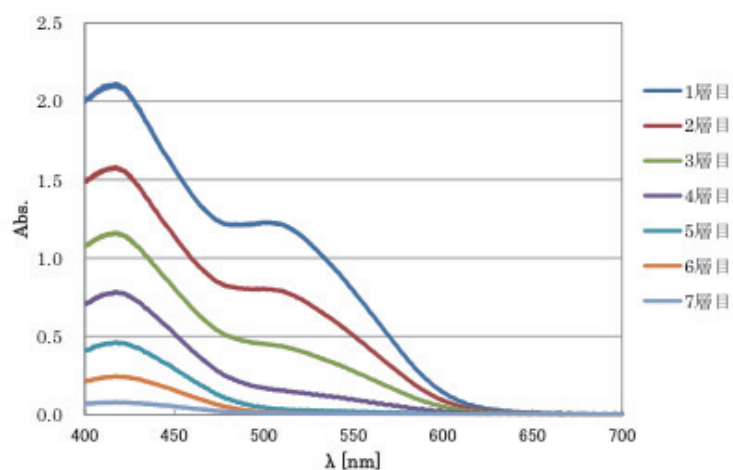


Fig. 2-31 単色系足し合わせの吸光度曲線（赤/黄系）



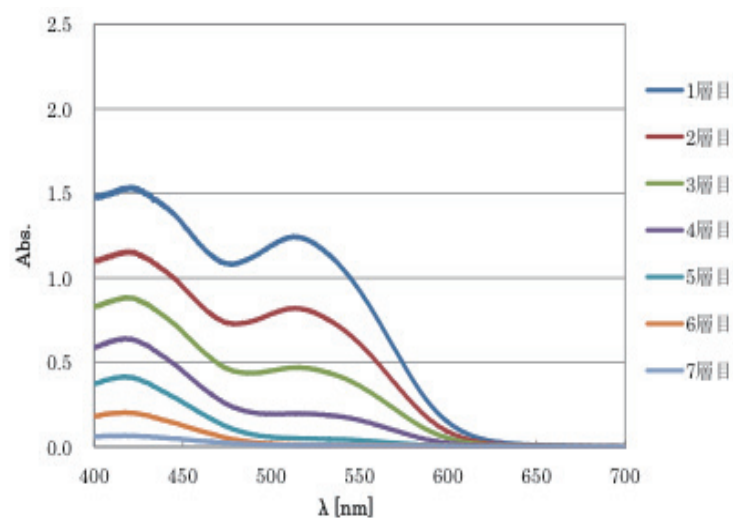


Fig. 2-32 2色混合系の吸光度曲線（赤/黄系）

#### 2-4-10 赤/青系

Fig. 2-33に単色系の足し合わせの吸光度曲線をFig. 2-34に混合系の吸光度曲線を示す。混合系において赤( $\lambda_{\max}=506.3$  nm)は5層目まで拡散し、これは単色系のときと変化はなかった。赤も青も全体的な吸着量が減少したが青( $\lambda_{\max}=606.8$  nm)がほとんど拡散しなくなったため、全体的に赤が強いと考えられる。

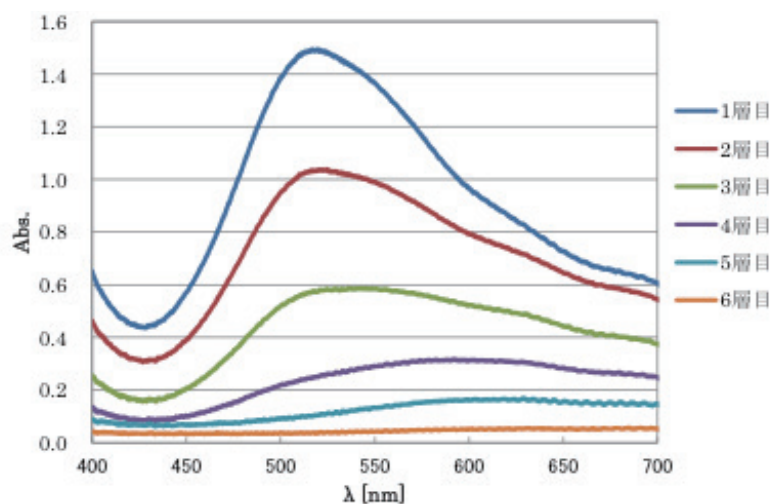


Fig.2-33 単色系の足し合わせの吸光度曲線（赤/青系）

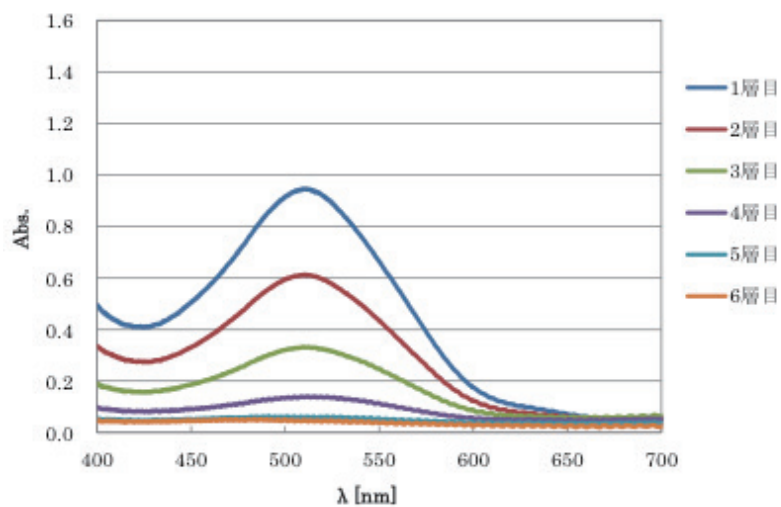


Fig. 2-34 2色混合系の吸光度曲線（赤/青系）

#### 2-4-11 黄/青系

Fig.2-35 に単色系の足し合わせの吸光度曲線をFig. 2-36に混合系の吸光度曲線を示す。混合系において黄( $\lambda_{\text{max}}=414.2 \text{ nm}$ )は7層目まで拡散し、これは単色系のときと変化はなかった。黄も青も全体的な収着量が減少したが青( $\lambda_{\text{max}}=606.8 \text{ nm}$ )がほとんど拡散しなくなったため、全体的に黄赤が強いと考えられる。

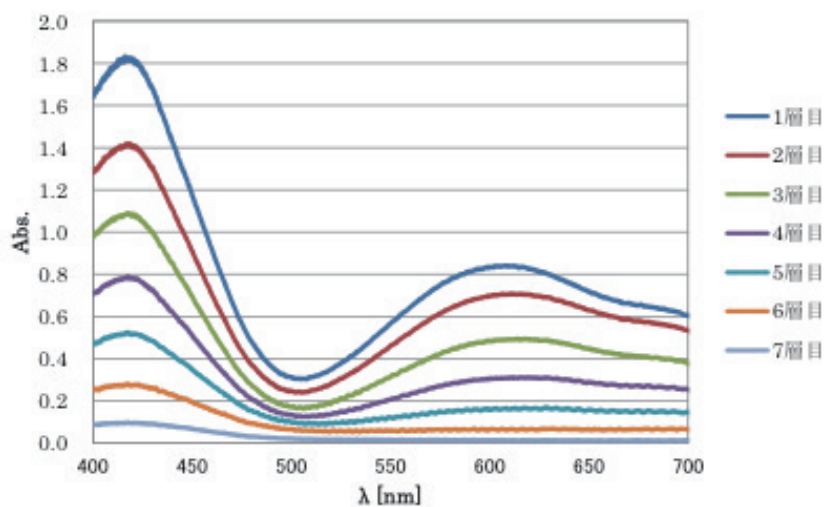


Fig. 2-35 単色系の足し合わせの吸光度曲線（黄/青系）

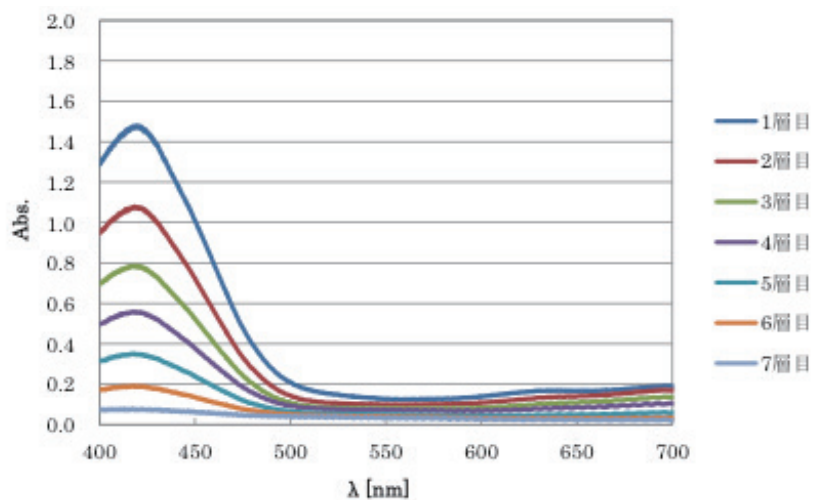


Fig. 2-36 2色混合系の吸光度曲線（黄/青系）

#### 2-4-12 3色混合系

Fig. 2-37 に単色系の足し合わせの吸光度曲線を、Fig. 2-38に混合系の吸光度曲線を示す。混合系において、黄( $\lambda_{\text{max}}=414.2 \text{ nm}$ )と赤( $\lambda_{\text{max}}=506.3 \text{ nm}$ )は単色系のときと比べて拡散性に変化はなかった。3色とも全体的な吸着量が減少したが、青( $\lambda_{\text{max}}=606.8 \text{ nm}$ )がほとんど拡散しなくなったため、赤/黄系よりも少し茶色がかった色になった。

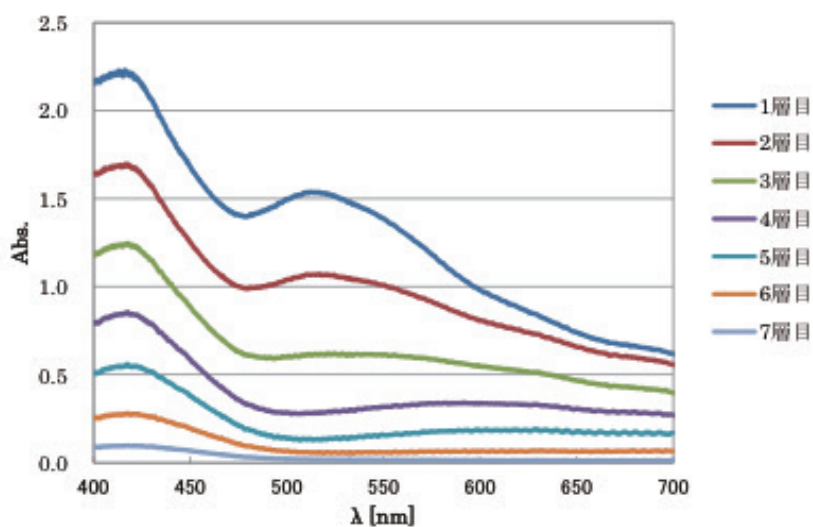


Fig. 2-37 単色系の足し合わせ吸光度曲線（青/赤/黄系）

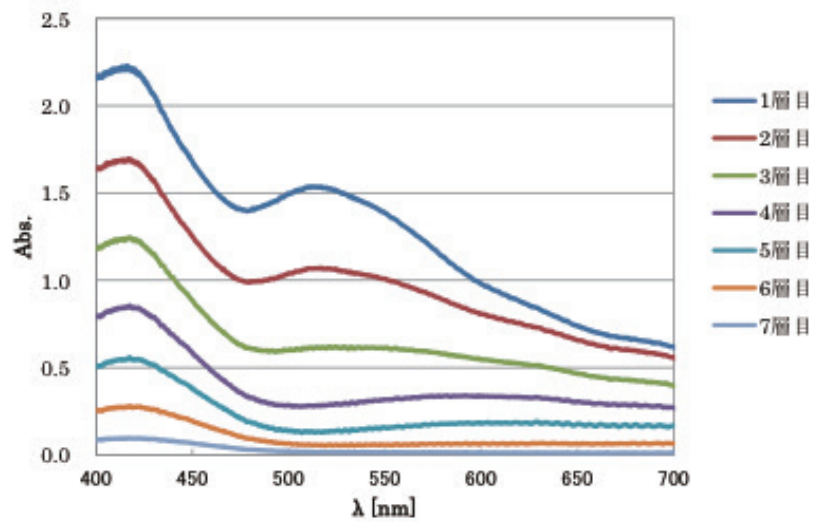


Fig. 2-38 3色混合系 吸光度曲線（青/赤/黄系）

#### 2-4-13 Indanthren Direct Black RB coll.の拡散性

##### 温度の影響

NaOH 2.8 g/l、ハイドロ 2 g/l、染色時間 72 h で染色温度が 60℃、70℃、80℃で染色したフィルムをそれぞれ Fig.2-39 に示す。温度が上がるにつれて染料は内部まで拡散している。

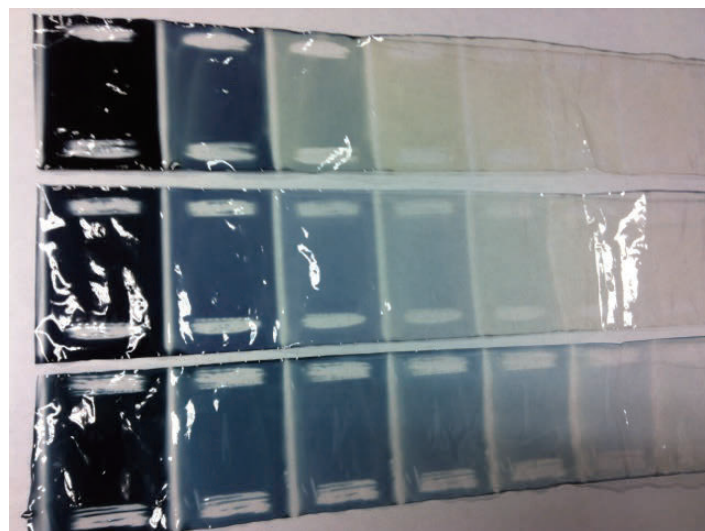


Fig. 2-39 染色温度の影響（上から 60℃、70℃、80℃）

NaOH 2.8 g/l ハイドロ 2 g/l 染色時間 72 h

NaOH 5.6 g/l、ハイドロ 4 g/l、染色時間 72 h で染色温度が 60℃、70℃、80℃で染色したフィルムをそれぞれ Fig.2-40 に示す。温度が上がるにつれて染料は内部まで拡散している。



Fig. 2-40 染色温度の影響（上から 60℃、70℃、80℃）  
NaOH 5.6 g/l ハイドロ 4 g/l 染色時間 72h

NaOH 8.4 g/l、ハイドロ 6 g/l、染色時間 72 h で染色温度が 60℃、70℃、80℃で染色したフィルムをそれぞれ Fig.2-41 に示す。温度が上がるにつれて染料は内部まで拡散している。

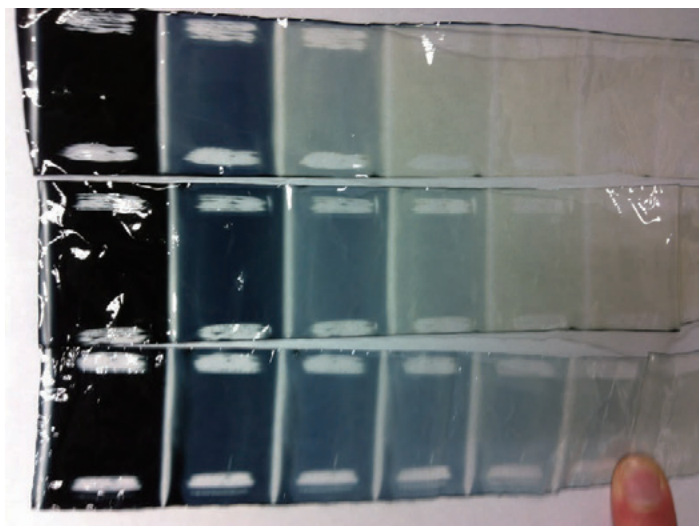


Fig.2-41 温度の影響（上から 60℃、70℃、80℃）  
NaOH 8.4 g/l ハイドロ 6 g/l 染色時間 72 h

以上から NaOH とハイドロの濃度に関わらず、温度が高いほど多層まで拡散することを確認した。温度を変化させても色合いは変わらなかった。これは 500nm 付近の吸収の偏りが 600nm 付近の主な吸収に比して小さくなっていることに依っている。一つの考えとして染料中の成分で、この部分での吸収を与える不純物の染着が 70℃、80℃の高温では小さくなるためと考えられる。

#### NaOH とハイドロの影響

染色温度 60℃、染色時間 72 h で NaOH とハイドロの濃度を変化させた時の染色したフィルムをそれぞれ Fig.2-42 に示す。NaOH とハイドロを変化させても染料の内部への浸透層数の変化は見られない。

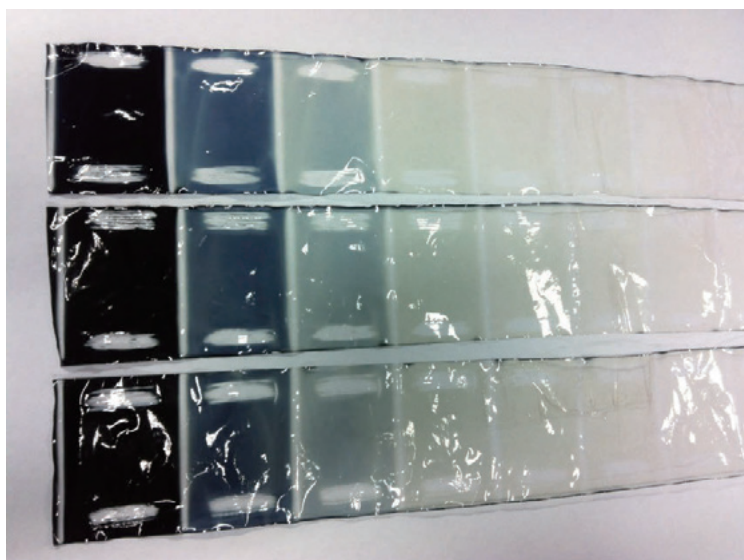


Fig. 2-42 NaOH、ハイドロの影響 (上から NaOH 2.8 g/l、5.6g/l、8.4g/l  
上からハイドロ 2 g/l、4 g/l、6 g/l) 染色温度 60℃ 染色時間 72 h

染色温度 70℃、染色時間 72 h で NaOH とハイドロの濃度を変化させた時の染色したフィルムをそれぞれ Fig.2-43 に示す。NaOH とハイドロを変化させても染料の内部への浸透層数の変化は見られない。



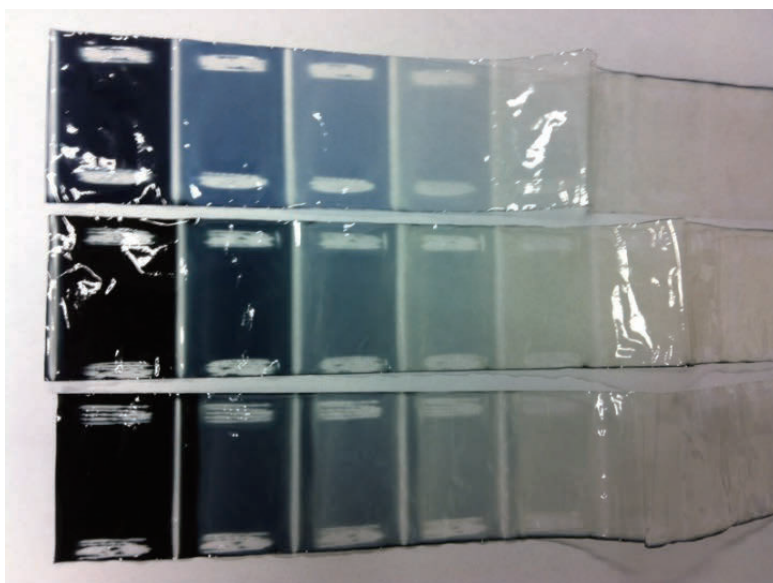


Fig. 2-43 NaOH,ハイドロの影響 (上から NaOH 2.8 g/l、5.6g/l、8.4g/l  
上からハイドロ 2 g/l、4 g/l、6 g/l) 染色温度 70℃ 染色時間 72 h

染色温度 80℃、染色時間 72 h で NaOH とハイドロの濃度を変化させた時の染色したフィルムをそれぞれ Fig.2-44 に示す。NaOH とハイドロを変化させても染料の内部への浸透層数の変化は見られない。

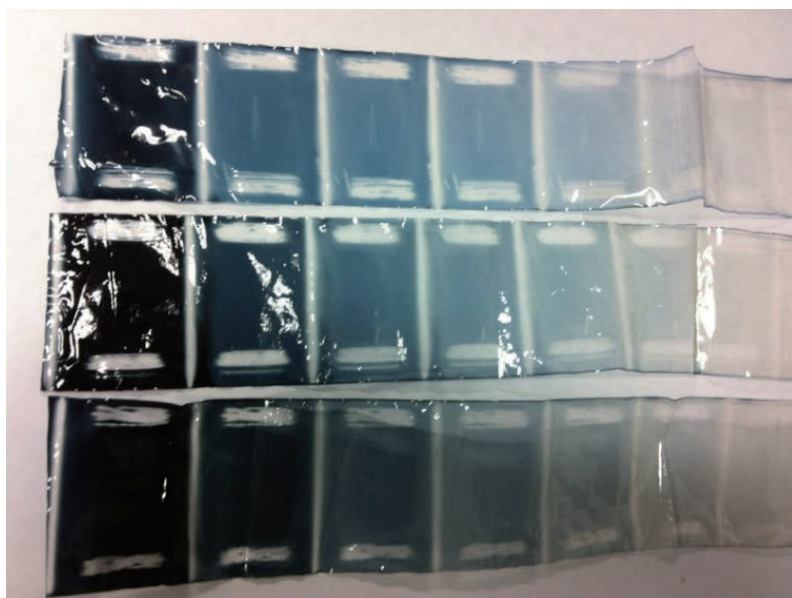


Fig. 2-44 NaOH,ハイドロの影響 (上から NaOH 2.8 g/l、5.6g/l、8.4g/l  
上からハイドロ 2 g/l、4 g/l、6 g/l) 染色温度 80℃ 染色時間 72 h

染色温度に関わらず、NaOH ハイドロの濃度を変えても染色する層数に変化はなかった。70℃、80℃ではそれぞれ NaOH 2.8g/l、ハイドロ 2g/l の時青みがかった色合いになった。

吸光度曲線

フィルム巻層法で各層の濃度の比は最大吸収波長における吸光度の比とほとんど等しいので、各層の最大吸収波長( $\lambda_{\max}$ =519.2 nm)における吸光度を測定しグラフにした。染色温度が 60℃での吸光度曲線の代表例を Fig.2-45 に吸光度から算出した値を Table 2-7 に示す。

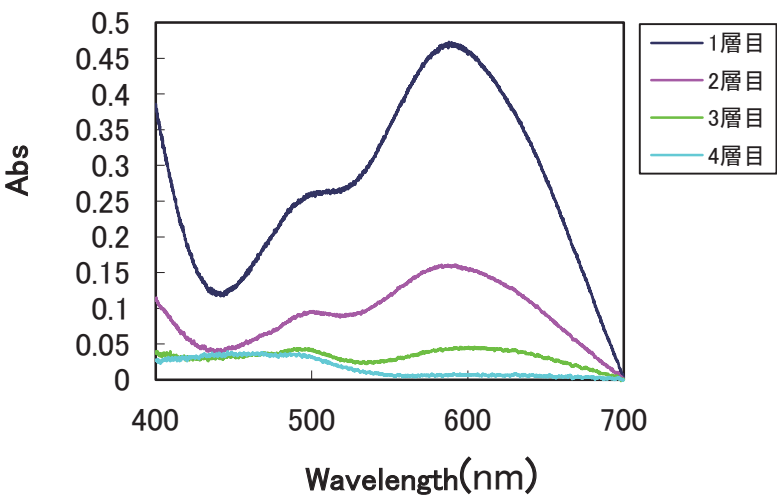


Fig. 2-45 吸光度曲線（染色温度 60℃, NaOH 8.4 g/l , ハイドロ 6 g/l)

Table 2-7 吸光度から算出した値  
(染色温度 60℃, NaOH 8.4 g/l , ハイドロ 6 g/l)

i	Abs	Ci+1/Ci	ξ
1 層目	0.786	0.215	0.7410
2 層目	0.169	0.3254	0.4602
3 層目	0.055	0.2364	0.4545
4 層目	0.013		
		平均	0.5519



染色温度が 70℃での吸光度曲線の代表例を Fig.2-46 に、吸光度から算出した値を Table8 に示す。

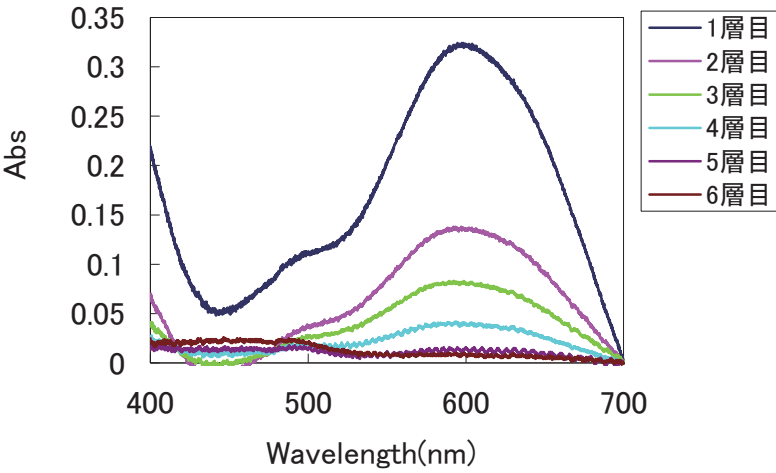


Fig. 2-46 吸光度曲線（染色温度 70℃，NaOH 2.8 g/l，ハイドロ 2 g/l）

Table 2-8 吸光度から算出した  $\xi$  の値  
 （染色温度 70℃，NaOH 2.8 g/l，ハイドロ 2 g/l）

i	Abs	$C_{i+1}/C_i$	$\xi$
1 層目	0.321	0.4268	0.4831
2 層目	0.137	0.5912	0.2768
3 層目	0.081	0.4938	0.2929
4 層目	0.04	0.3000	0.3601
5 層目	0.012	0.6667	0.1701
6 層目	0.008		
		平均	0.3532

染色温度が 80℃での吸光度曲線の代表例を Fig.2-47 に、吸光度から算出した値を Table 2-9 に示す。フィルム表面から内部へと向かって吸光度が小さくなっている。

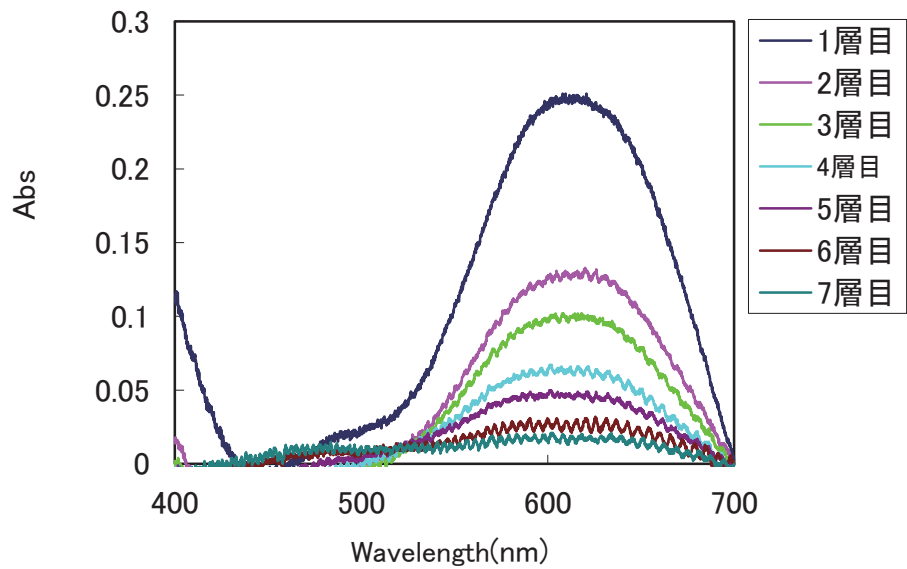


Fig. 2-47 吸光度曲線（染色温度 80℃  
NaOH 2.8 g/l , ハイドロ 2 g/l）

Table 2-9 吸光度から算出した  $\xi$  の値  
（染色温度 80℃, NaOH 2.8 g/l , ハイドロ 2 g/l）

i	Abs	$C_{i+1}/C_i$	$\xi$
1 層目	0.233	0.5107	0.4043
2 層目	0.119	0.7815	0.1583
3 層目	0.093	0.6667	0.2033
4 層目	0.062	0.7258	0.1578
5 層目	0.045	0.5111	0.2322
6 層目	0.023	0.7826	0.1150
7 層目	0.018		
		平均	0.2312

染色温度を変化させた時のフィルム表面からの深さと最大吸収波長での吸光度の関係を Fig.2-48、2-49、2-50 に示す.

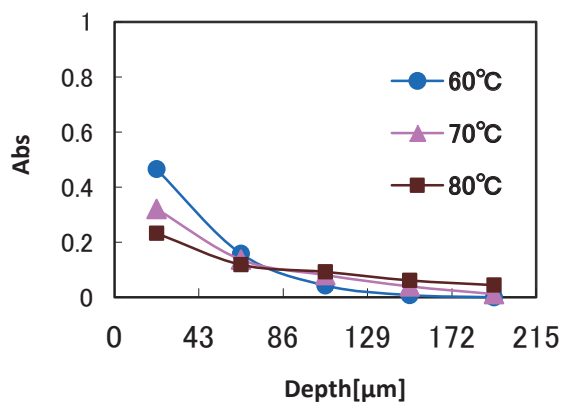


Fig. 2-48 フィルム表面からの深さと吸光度の関係 (NaOH 2.8 g/l , ハイドロ 2 g/l)

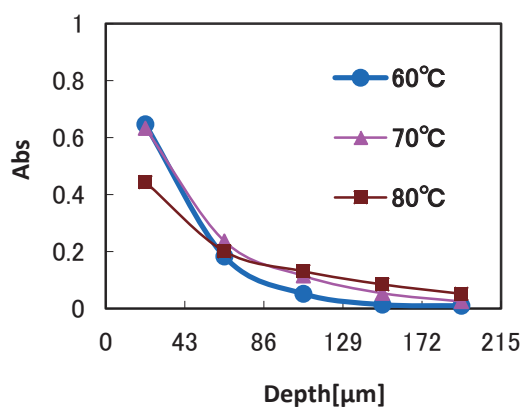


Fig. 2-49 フィルム表面からの深さと吸光度の関係 (NaOH 5.6 g/l , ハイドロ 4 g/l)

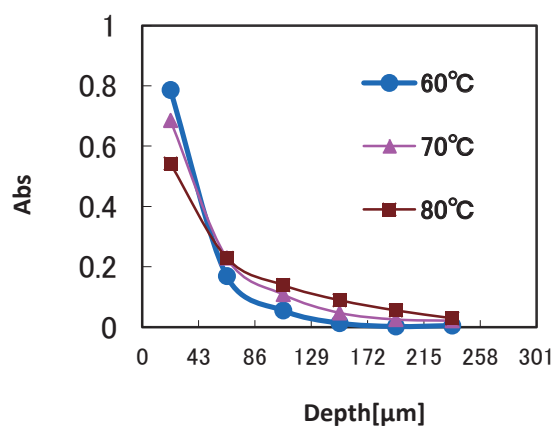


Fig. 2-50 フィルム表面からの深さと吸光度の関係 (NaOH 8.4 g/l , ハイドロ 6 g/l)

高温になる程 2 層目以降の吸光度が大きいことから拡散性が良いことがわかる。温度が低いと水素結合等で染料が会合しやすくフィルム表面の染料濃度が高くなり、1 層目の吸光度が大きくなったと考えられる。この現象を解析するために ATR-FTIR にて染色されたフィルムの表側と裏側を 100 回ずつ繰り返し測定した結果の図を Fig.2-51 に示す。図は波長範囲 1200 ~ 1800  $\text{cm}^{-1}$  を示す。芳香環[17]の C=O と C=C の延長線上の吸収は、1640 $\text{cm}^{-1}$  程度のピークはほぼ一致する。この値における吸収が最初の層の表側裏側で著しく濃度差があることがわかり、表側で染料の過剰な収着を示す。明らかに、これはストライク染色現象の結果といえる。そして、ストライク染色がセロファンフィルムに染着する際に重要な役割を持つと考えられる。

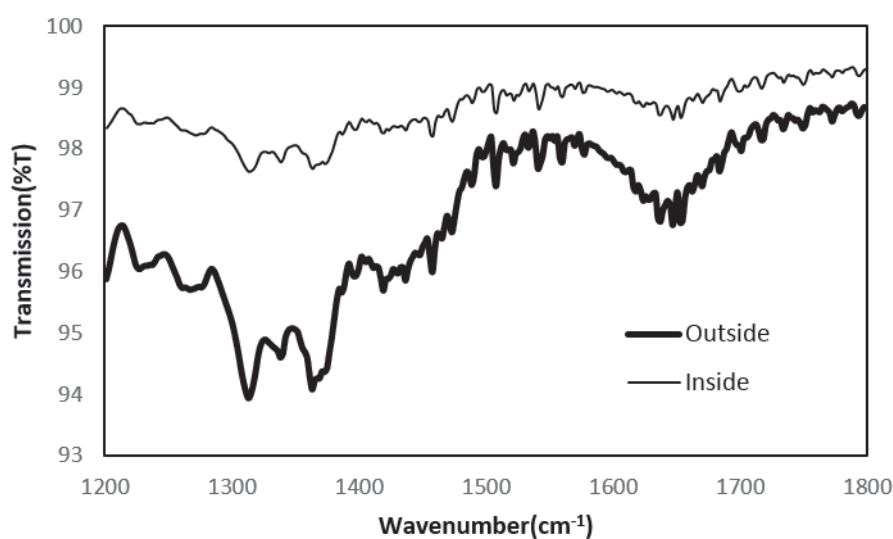


Fig.2-51 フィルム巻層法の裏表の ATR- FTIR スペクトル

また、NaOH とハイドロの濃度を变化させた時のフィルム表面からの深さと最大吸収波長での吸光度の関係を Fig.2-52、2-53、2-54 に示す。60℃では、2 層目以降の吸光度にほとんど違いがないことがわかる。70℃と 80℃では、NaOH 2.8 g/l、ハイドロ 2 g/l の時吸光度が小さくなった。全ての温度において、NaOH とハイドロの濃度が大きい方が 1 層目の吸光度が大きくなった。

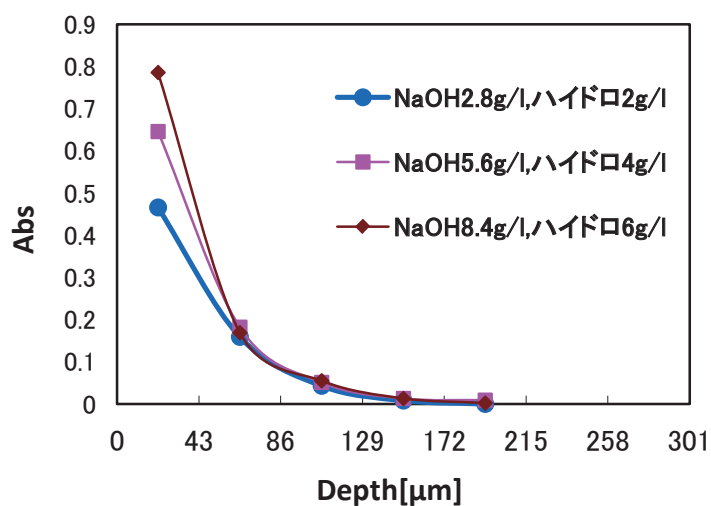


Fig. 2-52 フィルム表面からの深さと吸光度の関係 (染色温度 60℃)

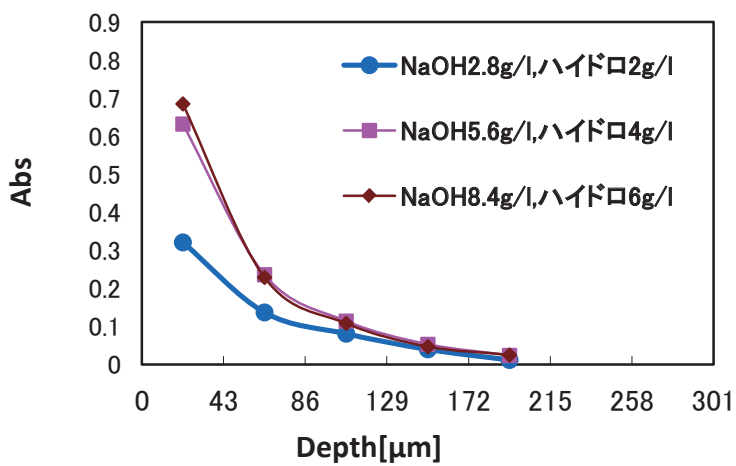


Fig. 2-53 フィルム表面からの深さと吸光度の関係 (染色温度 70℃)

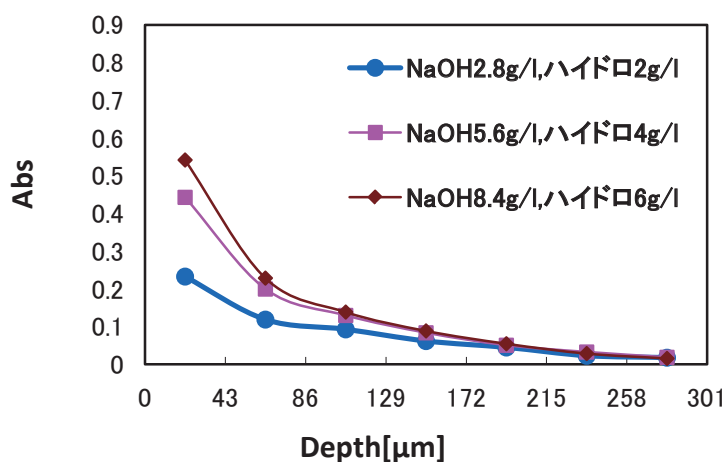


Fig. 2-54 フィルム表面からの深さと吸光度の関係 (染色温度 80°C)

#### Indanthren Direct Black RB coll.の拡散係数

染料 5.6 mg、染色時間 72 h で染色温度、NaOH とハイドロの濃度を変化させた時の拡散係数を求めた(Table 2-10)。

#### 染色温度による拡散係数の比較

温度が高いほど拡散係数は大きくなった(Fig.2-55)。前述と同様に温度が高いほど染料の拡散係数が大きくなると共にセルロースの非晶領域の分子鎖の運動が活発になり、自由体積が出来やすく拡散しやすいためであると考えられる。NaOH とハイドロの量を変化させても拡散係数の変化はなかった (Fig. 2-56)。

Table 2-10 Indanthren Direct Black RB coll.の拡散係数

	60°C	70°C	80°C
NaOH 2.8g/l ハイドロ 2g/l	$3.763 \times 10^{-9}$	$8.577 \times 10^{-9}$	$2.002 \times 10^{-8}$
NaOH 5.6g/l ハイドロ 4g/l	$3.838 \times 10^{-9}$	$8.082 \times 10^{-9}$	$1.714 \times 10^{-8}$
NaOH 8.4g/l ハイドロ 6g/l	$3.513 \times 10^{-9}$	$7.553 \times 10^{-9}$	$1.498 \times 10^{-8}$

※単位は全て( $\text{cm}^2/\text{min}$ )

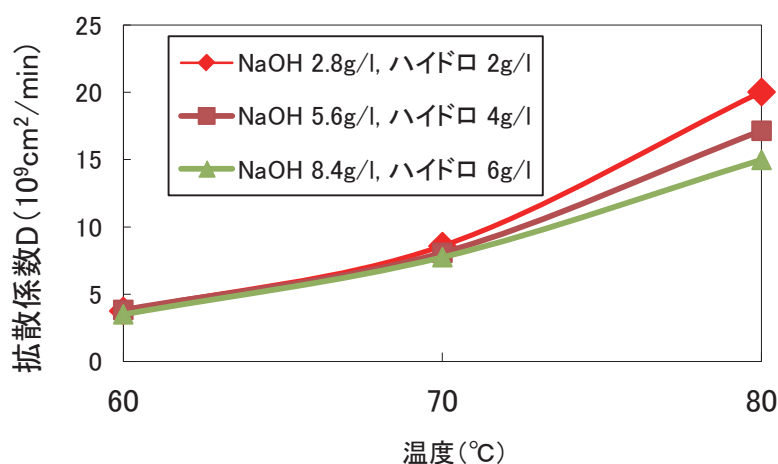


Fig. 2-55 温度による拡散係数の変化

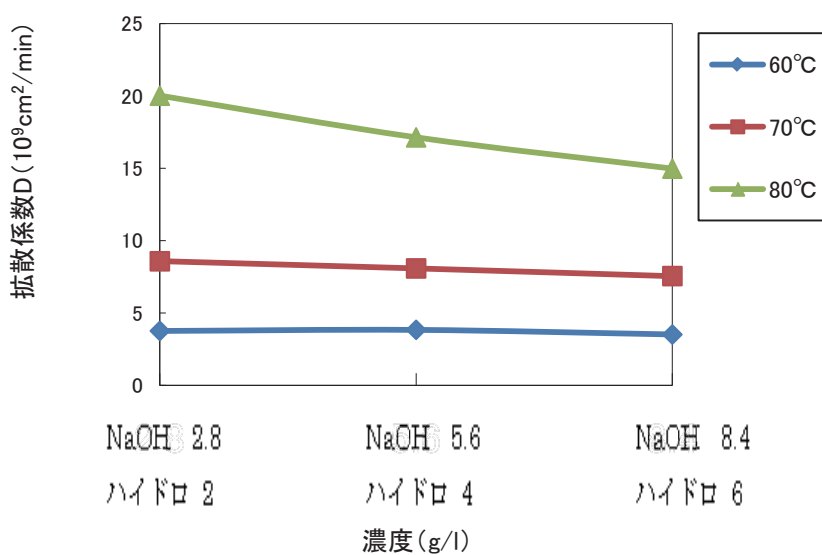


Fig. 2-56 NaOH とハイドロの濃度による拡散係数の変化

#### Indanthren Direct Black RB coll.の拡散係数から求めた拡散の活性化エネルギー

染色温度と拡散係数から求めたアレニウスプロットを Fig.2-57 に示す。Fig.2-57 より NaOH 2.8 g/l、ハイドロ 2 g/l の時の拡散の活性化エネルギーは 35.5 kcal/mol、NaOH 5.6 g/l、ハイドロ 4 g/l の時の活性化エネルギーは 31.8 kcal/mol、NaOH 8.4 g/l、ハイドロ 6 g/l の時の活性化エネルギーは 30.8 kcal/mol となった。マイナス還元電位が大きくなると活性化エネルギーは小さい。これは Vat 染料の溶解度が増し、聚合が減少するためと考えられる。一般的に反応染料のセルロースへの拡散の活性化エネルギーは 10.0~15.0 kcal/mol.[16,17,18]となっているので、Vat 染料は反応染料に比べて倍以上の活性化エネルギーを有していることになる。



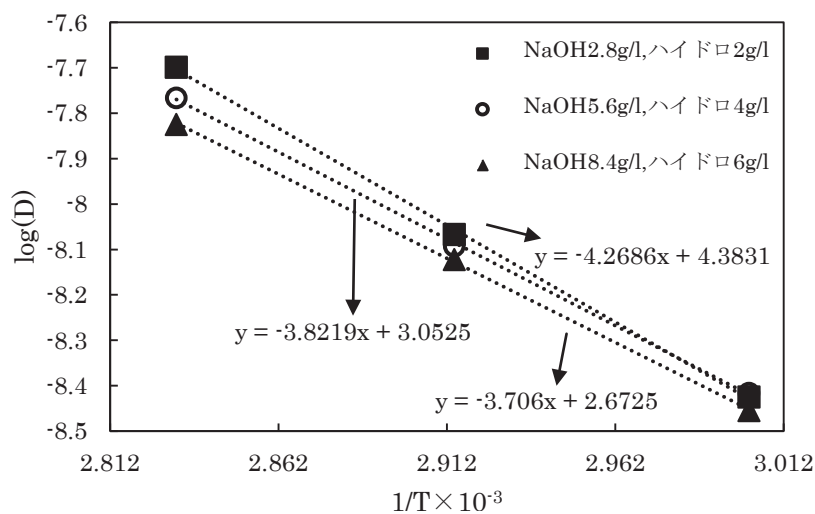


Fig.2-57 アレニウスプロット（拡散係数 D と染色温度 T）

## 2-5 結言

フィルム巻層法を利用して、Vat染色における以下の基礎的知見を得た。

- ① 染料のセロファンフィルム表面の収着量は温度の上昇と共に低下する。
- ② 染料の表面収着量はハイドロ濃度増加と共に大きくなる。

これは染浴中のハイドロによるイオン濃度が高くなり、染料の会合性が増すために表面収着が多くなるためと考えられる。温度上昇と共に表面濃度が低下することともこのことを示唆している。Fig. 2-48、49、50 の濃度分布から見て、表面収着量は表面層内に拡散した染料だけでなく、表面に付着した染料（業界用語でオーバーダイ＝Over dye）も含むようである。但し NaOH、ハイドロ濃度に拘わらず、高温ほど内部での染料濃度は高い。このことは染色された物の染色堅牢度の高いことにつながり、望ましい結果といえる。よって実際の密閉型液流染色機での染色温度は高い方が望ましいことが解った。

## 第3章 Vat 染料ロイコ塩の酸化反応速度

### 3-1 緒言

実際の染色においては、供給された水及び酸化剤によってロイコ塩の均一な酸化を行わなければならない。実際染色においては酸化速度を制御することが、均染染色を得るためには重要である。その基礎データを得るために還元された染料による染色物を水中に投じて、色相変化から酸化時間と吸光度の関係を求めて、1次反応式に従って整理することを試みた。得られた傾きから速度定数を評価し、これまでに報告例のないロイコ塩の酸化について調べることを目的とした。

### 3-2 実験

#### 3-2-1 試薬

- ・セロファンフィルム（フィルムの厚さ 膨潤時 0.0043 cm） フタムラ化学株式会社
- ・Indanthren Red FBB coll. (C.I. Vat Red 10 構造式は第2章 Fig. 2-7)
- ・Mikethren Blue RS H/C (C.I. Vat Blue 4 構造式は第2章 Fig. 2-8)
- ・Mikethren Yellow GCN S/F (C.I. Vat Yellow 2 構造式は第2章 Fig. 2-9)
- ・ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (ハイドロサルファイト) 和光純薬工業株式会社 (Vat 染料の還元剤)
- ・NaOH(苛性ソーダ) 和光純薬工業株式会社 (Vat 染料のアルカリ剤)
- ・ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_5\text{NaS}$  (メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム)  
BASF 株式会社 (Vat 染料の酸化剤)

#### 3-2-2 速度定数算出の染色条件

##### 3-2-2-1 単色系

染料を 0.01 g、常温の 2.8 g/l の NaOH 水溶液を用い、ハイドロの濃度を 2 g/l とした(全量 90 ml)。染色にはこの染色液を 50 ml 用いた。60℃で 24 時間染色を行った。

##### 3-2-2-2 3色混合系

染料を各 0.0168 g、常温の 2.8 g/l の NaOH 水溶液を用いハイドロの濃度を 2 g/l とした(全量 90 ml)。各色の染色液を上記の条件で調製し 30 ml ずつ取り全量を 90 ml として用いた。60℃で 24 時間染色を行った。

#### 3-2-3 速度定数 k の算出

染色したフィルム（縦 4 cm 横 0.7 cm の長方形）を水（室温）3 ml を入れたセルに素早く入れ、酸化過程における吸光度の変化を測定した。この温度では空気中の  $\text{O}_2$  と平衡状態の水には 8.34 mg/L の  $\text{O}_2$  が含まれる。この結果より吸光度と時間のグラフを作成し、さらに吸光度と酸化率のグラフを作成した。そしてこの酸化反応が一次反応であると仮定し速度定数の 1 次反応式を用いて速度定数 k を算出した。1 次反応式を(2 式)に示す。

$$\log C = \log C_0 - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

ここで C: t 秒後の濃度[mol/l]、 $C_0$ : 初期濃度[mol/l]、 $k_1$ : 速度定数[s<sup>-1</sup>]、t: 時間[s] である。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 単色系

酸化過程における青色のフィルムの色の変化の様子を Fig. 3-1、フィルムを水に浸けてからの時間と青色の最大吸収波長での吸光度の関係をFig.3-2、青色の酸化速度をFig.3-3に示す。同様に赤色のフィルムを Fig. 3-4、時間と吸光度の関係をFig.3-5、酸化速度をFig.3-6に、黄色のフィルムを Fig. 3-7、時間と吸光度の関係をFig.3-8、酸化速度をFig.3-9に示す。Fig. 3-3, 3-6, 3-9より良好な直線性が見られ、これらの傾きより速度定数  $k$  は以下の通りとなった。

Mikethren Blue RSN S/F H/C 01 (青)	$k=0.0053 \text{ [s}^{-1}\text{]}$
Indanthren Red FBB coll. (赤)	$k=0.0060 \text{ [s}^{-1}\text{]}$
Mikethren Yellow GCN S/F U/C (黄)	$k=0.0071 \text{ [s}^{-1}\text{]}$

で黄が一番大きく、赤、青の順に小さくなった。速度定数  $k$  は染料種によって大きな違いはない。

一方、目視による酸化した色の変化は単色の青で900秒、赤で2000秒、黄で1000秒と染色に比べ早くなっており、しかも染料毎のバラツキが2倍あった。なお、本実験において染色したフィルムの吸光度が0から3の間で直線性が成り立つことを確認している。

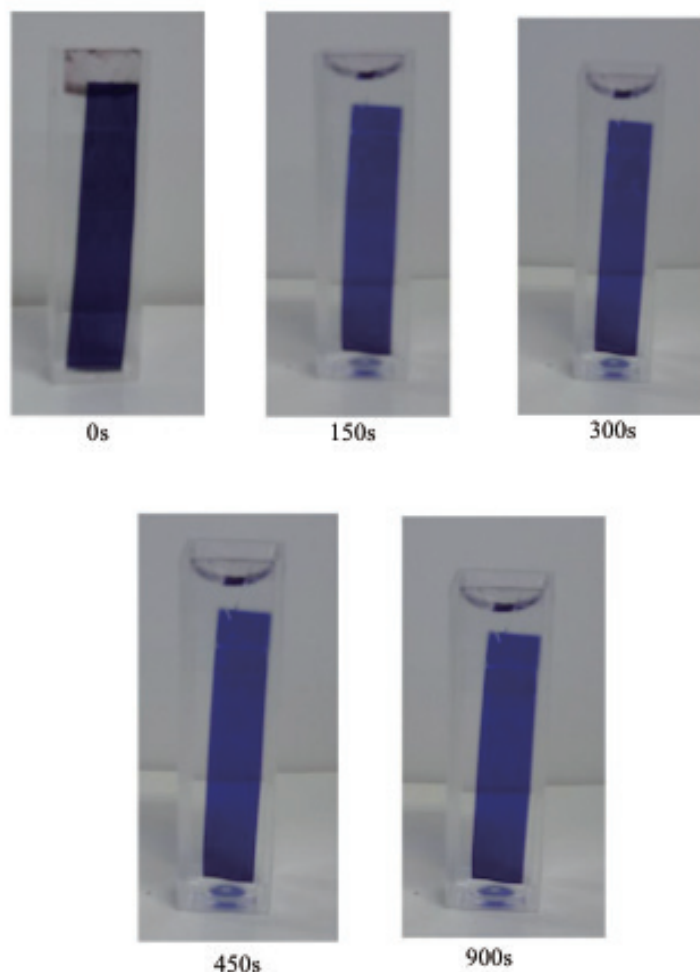


Fig. 3-1 酸化による色の様子 (青)

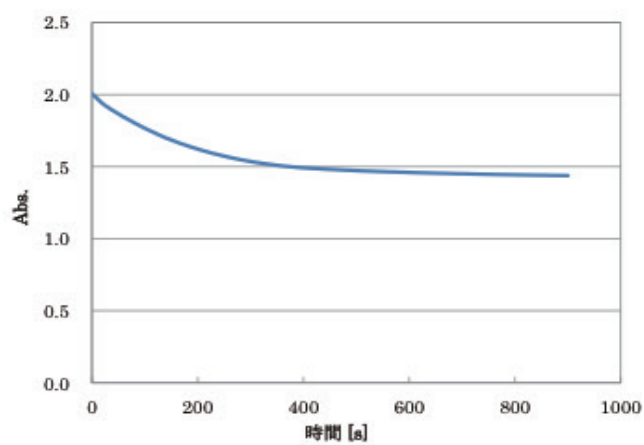


Fig.3-2 時間による吸光度の変化 (青)

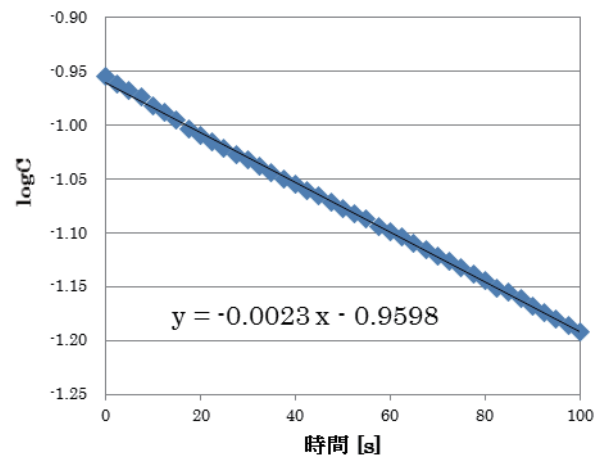


Fig. 3-3 logC と時間のプロット (青)



Fig.3-4 酸化による色の変化の様子 (赤)

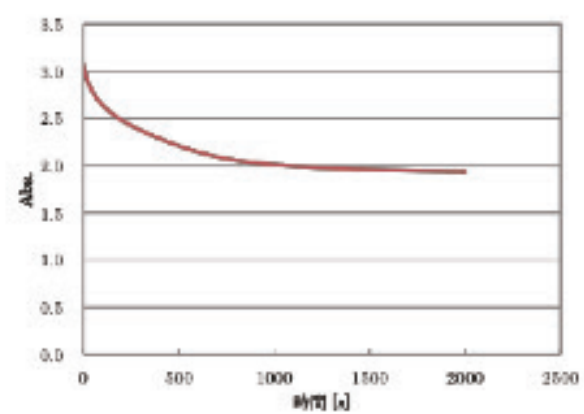


Fig. 3-5 時間による吸光度の変化 (赤)

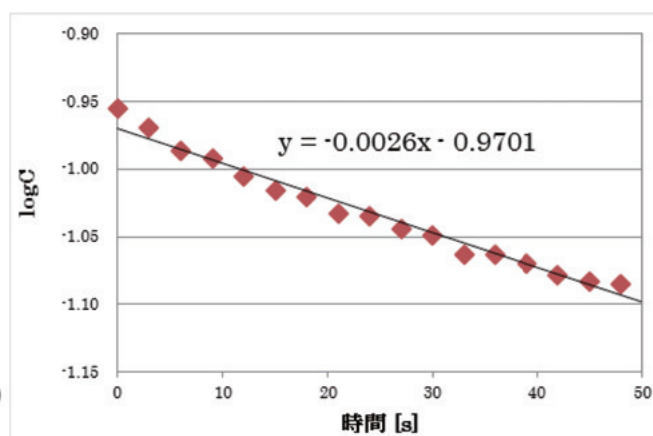


Fig. 3-6 logC と時間のプロット (赤)

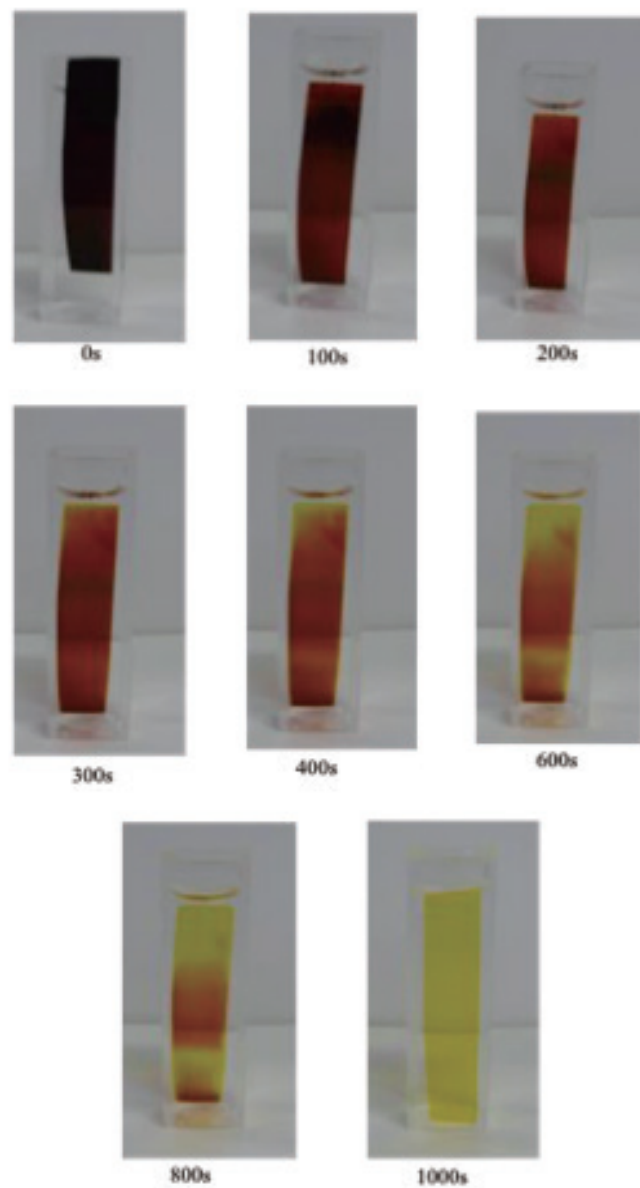


Fig. 3-7 酸化による色の変化の様子（黄）

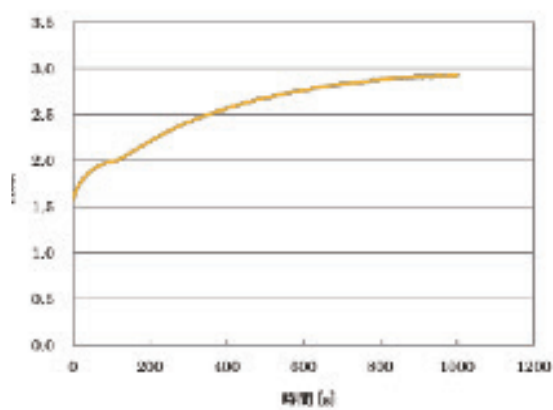


Fig. 3-8 時間による吸光度の変化（黄）

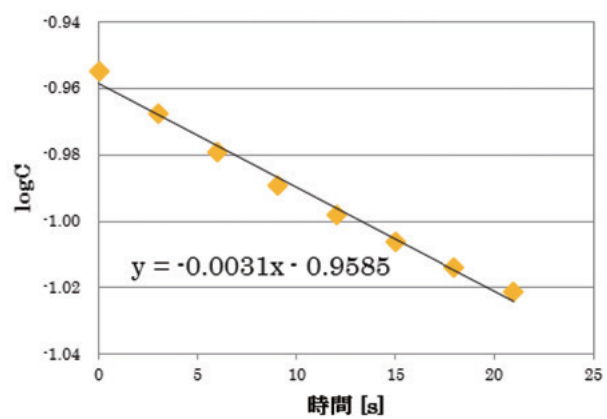


Fig. 3-9  $\log C$  と時間のプロット（黄）

### 3-4-2 三色混合系

酸化過程におけるフィルムの色の変化の様子を Fig. 3-10 に示す。フィルムを水に浸けてからの時間と各色の最大吸収波長での吸光度の関係をFig. 3-11、3-12、3-13に示す。各波長での酸化速度をFig. 3-14、3-15、3-16に示す。

また速度定数  $k$  は

Mikethren Blue RSN S/F H/C 01(青)

$k=0.0044 \text{ [s}^{-1}\text{]}$

Indanthren Red FBB coll. (赤)

$k=0.0025 \text{ [s}^{-1}\text{]}$

Mikethren Yellow GCN S/F U/C(黄)

$k=0.0039 \text{ [s}^{-1}\text{]}$

で青が一番大きく黄、赤の順に小さくなった。

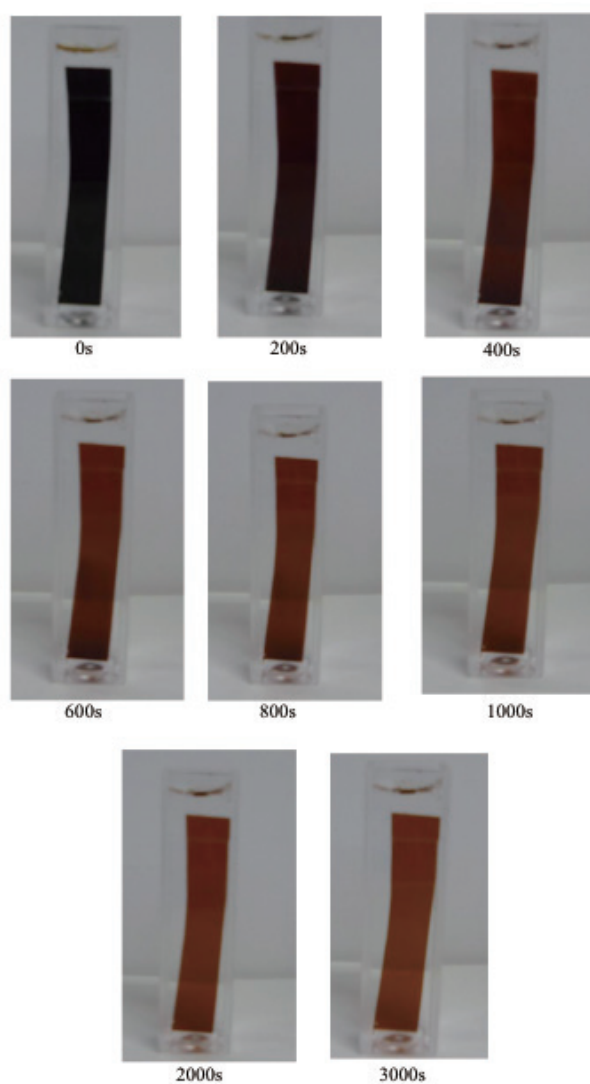


Fig. 3-10 三色混合系の酸化過程による色の変化



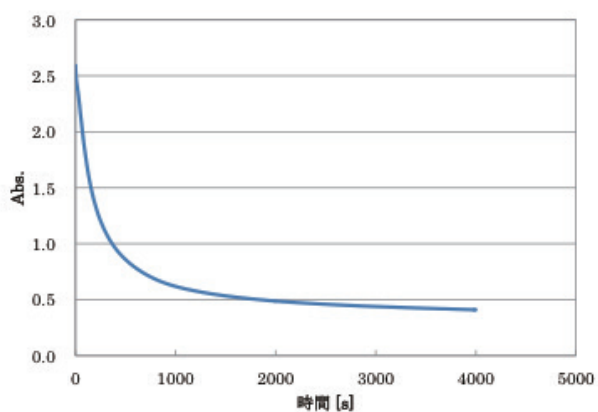


Fig. 3-11 時間による吸光度の変化（青/3色混合）

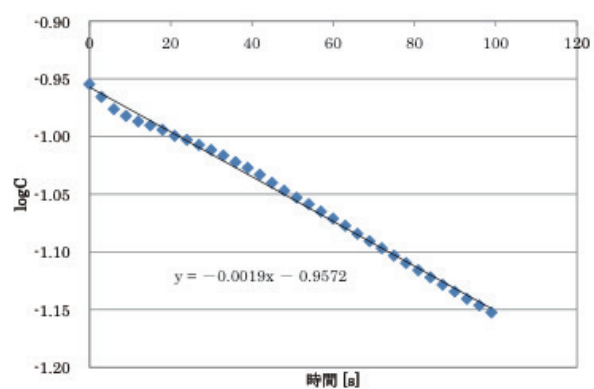


Fig. 3-14 酸化速度（青/3色混合系）

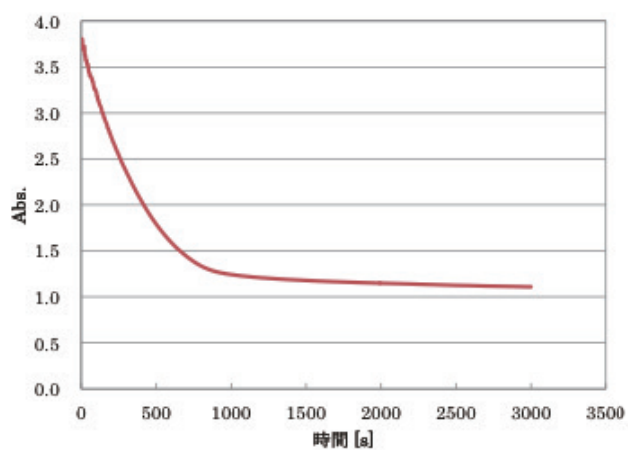


Fig. 3-12 時間による吸光度の変化（赤/3色混合）

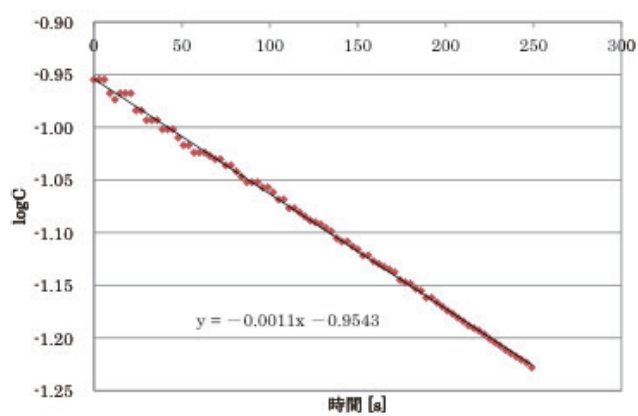


Fig. 3-15 酸化速度（赤/3色混合系）

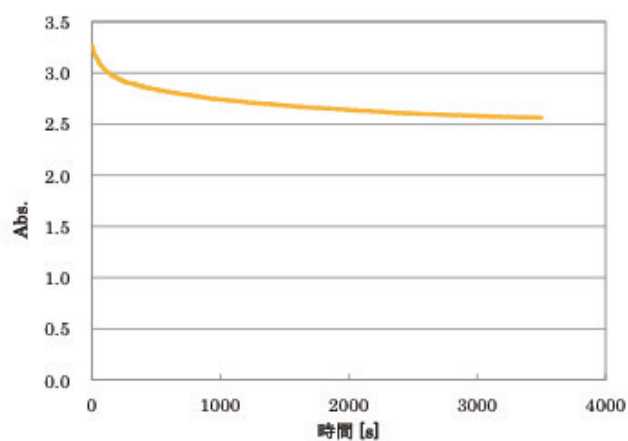


Fig. 3-13 時間による吸光度の変化（黄/3色混合）

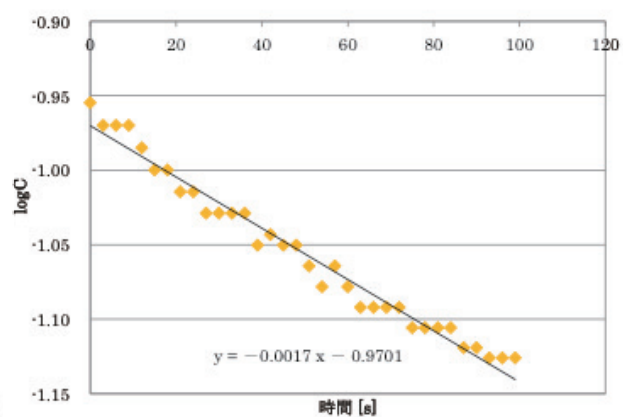


Fig. 3-16 酸化速度（黄/3色混合系）

酸化速度の単色系 (Fig. 3-3、3-6、3-9) をまとめたグラフを Fig.3-17、混合系 (Fig. 3-14、3-15、3-16) をまとめたグラフを Fig.3-18 に示す。

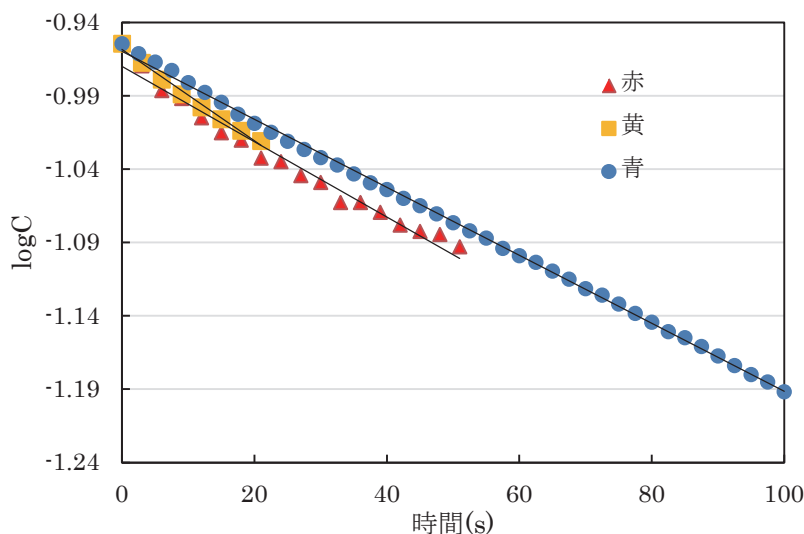


Fig. 3-17  $\log C$  と時間のプロット (単色系)

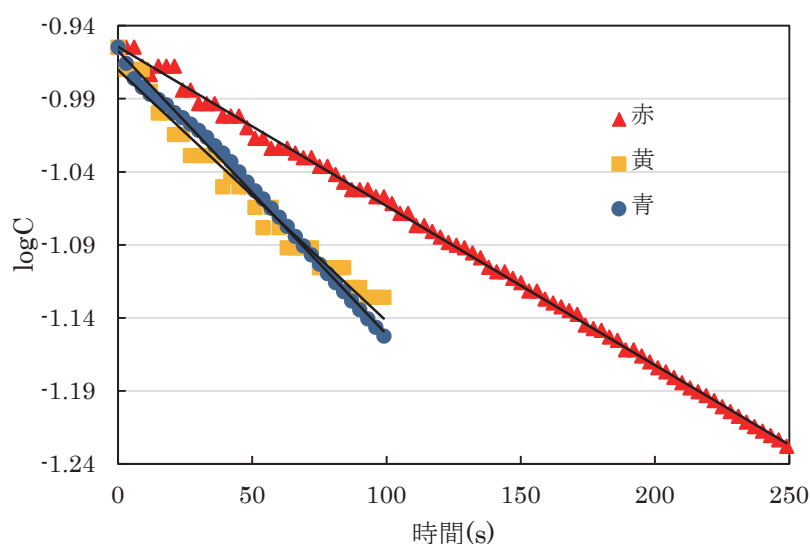


Fig. 3-18  $\log C$  と時間のプロット (三色混合系)

Fig.3-17は単色系の酸化速度で酸化速度の勾配はほぼ同じであるが、Fig.3-18の三色混合の場合は赤の勾配が大きくずれていることを示している。単色系と比べると  $k$  の値は全て小さくなっており、混合染色により各色の酸化速度が遅くなることがわかった。これは染色液中に  $\text{NaOH}$  とハイドなど電解質を多量に含んでいるので、染色の段階で染料同士の会合があり、各染料の染色濃度がやや低くなっていることが最大の要因と考えられる。混合系においては全体の酸化速度が低下し、赤と青の間で1.8倍異なっている。この染料毎のバラツキを考慮して、水に含まれる酸素を利用してVat染料ロイコ塩の酸化を制御し、最終的には酸化剤による酸化の処理条件を見つけ、酸化過程を連続して行う必要があることがわかった。

### 3-4 結言

単色系のロイコ塩の酸化速度定数が算出できた。

Mikethren Blue RSN S/F H/C 01 (青)  $k=0.0053 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  (単色系)

Indanthren Red FBB coll. (赤)  $k=0.0060 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  (単色系)

Mikethren Yellow GCN S/F U/C (黄)  $k=0.0071 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  (単色系)

また、混合染色により各染料の酸化速度が遅くなることがわかった。

Mikethren Blue RSN S/F H/C 01 (青)  $k=0.0044 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  (3 色混合系)

Indanthren Red FBB coll. (赤)  $k=0.0025 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  (3 色混合系)

Mikethren Yellow GCN S/F U/C (黄)  $k=0.0039 \text{ [s}^{-1}\text{]}$  (3 色混合系)

これは、染色過程において、染料同士の会合があるためであると考えられる。

## 第4章 ビーカーテストでの綿織物染色の還元電位と pH の測定評価

### 4-1 緒言

第2章のフィルム巻層法での基礎的実験の結果を実機試験に移すには、試験室でのビーカー染色試験が欠かせない。フィルム巻層法は最低でも24時間染色を行うが、実用の還元染色は1～2時間の短時間で染色を完了するのが常識的である。試験室の三角フラスコなどを用いて試験染色することを、染工場などの業界用語でビーカーテスト或いはビーカー染色という。

このテストは、工業生産（実際染色）を行う前に必ず行うテストであるが、予め定めた条件で、予測通り染色が行えること、及び染色条件での pH と還元電位の変化を測定し、実機での染色の際、それらの変化から各染色工程が完了しているかどうかの基礎データを得るためのものである。具体的には、実際染色の基礎データを得るため綿織物のビーカー染色を行い、染色過程における染色液の pH と還元電位の推移を測定することとした。この追跡により、染料の還元と酸化がどの程度の時間で完了するかを知ることが出来る。これらの情報は被染物の染色上のトラブルを無くすために重要である。特にブラックに関して Vat 染料でのバッチ染色の例はないので、Vat 染料でのブラック染めが可能かどうかを試みることにした。

### 4-2 実験

#### 4-2-1 供試試料

- |   |                                  |
|---|----------------------------------|
| ・ 木綿布 ブロード シル付き   | 色染社                              |
| ・ Indanthren Red FBB coll.  | (C.I. Vat Red 10 構造式は Fig. 2-7)  |
| ・ Mikethren Blue RS H/C   | (C.I.Vat Blue 4 構造式は Fig. 2-8)   |
| ・ Mikethren Yellow GCN S/F  | (C.I.Vat Yellow 2 構造式は Fig. 2-9) |
| ・ Indanthren Direct Black RB coll.                                | (C.I.Vat Black 9 構造式は Fig. 2-10) |
|   | ダイスタージャパン株式会社                    |
| ・ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (ハイドロサルファイト)                  | 和光純薬工業株式会社                       |
| ・ $\text{NaOH}$ (苛性ソーダ)   | 和光純薬工業株式会社                       |
| ・ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_5\text{NaS}$ (メタニトロベンゼンスルホン酸ソーダ) | BASF 株式会社                        |
| ・ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (グルコース)                     | ナカライテスク株式会社                      |
| ・ $\text{CH}_3\text{OH}$ (メタノール)                                  | ナカライテスク株式会社                      |
| ・ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (エチレングリコール)                 | ナカライテスク株式会社                      |

#### 4-2-2 装置

染色を行う際に振動式恒温水槽（Fig. 4-1）を用いた。

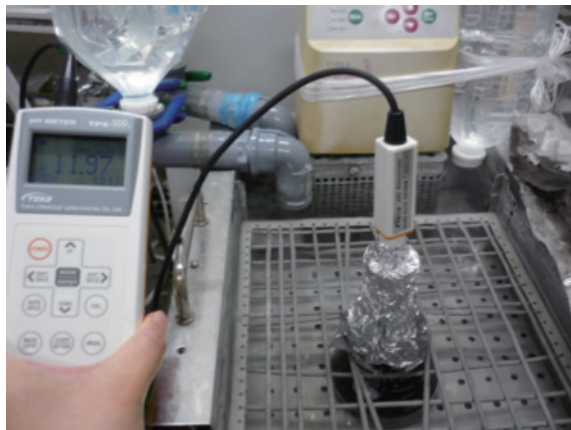


Fig. 4-1 振動式恒温水槽と PH/ORP メータ TPX-999i

#### 4-2-3 染色液の調製

以下の操作は全て密栓した三角フラスコで、窒素ガス置換をして行った。

三原色の染料を各 0.0168 g、常温の 6 g/l の NaOH 水溶液を用い、ハイドロの濃度を 6 g/l とした(全量 90 ml)。

#### 4-2-4 染色条件（染色温度と時間）

常温から 60℃まで昇温し、60℃で 30 分保持した。その後 180 ml 給水し、さらに 360ml 排水しながら 360 ml の給水を行った。給水後、酸化剤 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNaO}_5\text{NaS}$  4 g/l) を投入して、再び 60℃まで昇温し 15 分保持した(Fig. 4-2)。

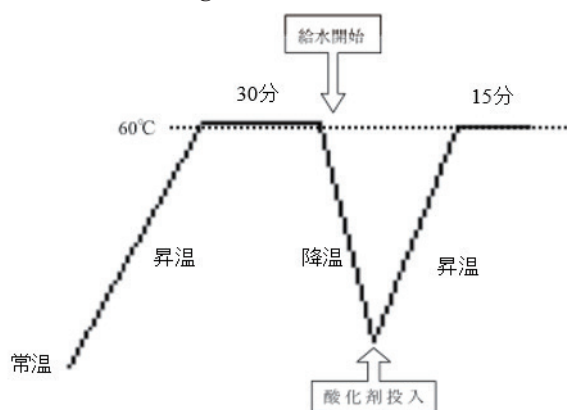


Fig. 4-2 染色時間モデル

#### 4-2-5 浴比

被染物の綿織物は 2 g、全体の染色溶液は 180ml なので、浴比は 1 : 90 である。

#### 4-2-6 酸化還元電位と pH の測定

綿織物の染色過程における、染色液の PH と酸化還元電位の測定を行った。

PH/ORP メータ TPX-999i ((株)東興化学研究所)を用いた (Fig. 4-1)。

#### 4-2-7 Indanthren Direct Black RB coll.での綿織物染色

##### 染色液の調製

染色する綿織物の重量に対して 10% owf の染料、所定濃度の NaOH 水溶液、ハイドロを用いて染色液の総量を 180 ml とした。

※owf = on weight of fiber 染色物の重量に対しての染料の割合

##### 染色液の条件（苛性ソーダとハイドロの量）

- ・ 常温の 4 g/l(0.72g)、8 g/l(1.44g)の NaOH 水溶液を用いた。
- ・ ハイドロの濃度を 4 g/l(0.72g)、8 g/l(1.44g)とした。

##### 浴比

浴比(染色物の重量：染色液の量)を 1：90(染色物 2g：染色液 180ml)、1：30(染色物 6g：染色液 180ml)とした。

##### 染色条件（染色温度と時間）

常温から所定温度（60℃、70℃、80℃）まで昇温し、その温度で 45 分保持した。その後窒素雰囲気中（グローブボックス中、N<sub>2</sub> 流量 8 l/min であらかじめ 30 分間満たしておく）でビーカーへ移した。グローブボックスから取り出し、メスシリンダーからビーカーへ直接 8 分かけて 180 ml（1 分間に約 23ml）給水した。さらにビーカーから染色液が溢れるように 360 ml 排水しながら 360 ml の給水を行った（初めの 180ml は 5 分かけて後の 180ml は 3 分かけて給水した）。給水後、酸化剤(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>5</sub>NaS) 4 g/l(0.8g) を投入して、再び三角フラスコへ移し、昇温した後 15 分保持した。

##### ビーカー染色工程に於ける酸化還元電位と pH の測定

上記の染色液の調製、染色液の条件、浴比の条件、染色の条件下で酸化還元電位を測定した。

#### 4-2-8 Indanthren Direct Black RB coll.での濃染化染色

特に、染浴としてメタノールを用いたのはこの染料の高い疎水性のために、染浴中での聚合、ひいては綿表面への多層吸着が予想されるので、分子分散させて綿内部への拡散を助ける試みとして行ったものである。

##### 染色液の調製

蒸留水 180ml に所定濃度の NaOH と染料、ハイドロを加えて染色液とした。

また、有機溶媒を使用したときは、予め染料をメタノール又はエチレングリコール 40ml に加えて一日攪拌して染料液とした。蒸留水 140ml に所定濃度の NaOH と染料液、ハイドロを加えて染色液として染色液のトータル量を 180ml とした。

##### 染色液の条件

- ・ 染料を 10 %o.w.f (0.4 g) 用いた
- ・ 常温の NaOH を 8 g/l (1.44 g) 用いた
- ・ ハイドロを 8 g/l (1.44 g) 用いた
- ・ ハイドロの代わりにグルコースをハイドロの 2 倍、4 倍、8 倍量 (2.88 g, 5.76 g, 11.52 g) 用いた。これは還元剤のイオン濃度を下げる効果を確認するために行った。



### 浴比の条件

浴比（染色物の重量：染色液の量）を 1：45（綿織物 4 g：染色液 180ml）とした。

### 染色条件

窒素雰囲気中で染色液 180 ml と染色物 4 g を丸底フラスコに入れて、酸化還元電位（ORP）の測定装置にゴム栓をつけたもので密封した。

染色には次の 5 種類を行った。

- ① 80℃まで昇温しその温度で 20 分保持した。その後 60℃まで降温しその温度で 20 分保持した（この染色を基本の染色カーブとする。Fig.4-3）
- ②80℃まで昇温しその温度で 20 分保持した
- ③60℃まで降温しその温度で 20 分保持した
- ④80℃まで昇温しその温度で 40 分保持した。その後 60℃まで降温し、その温度で 20 分保持した
- ⑤80℃まで昇温しその温度で 20 分保持した。その後 60℃まで降温し、その温度で 40 分保持した

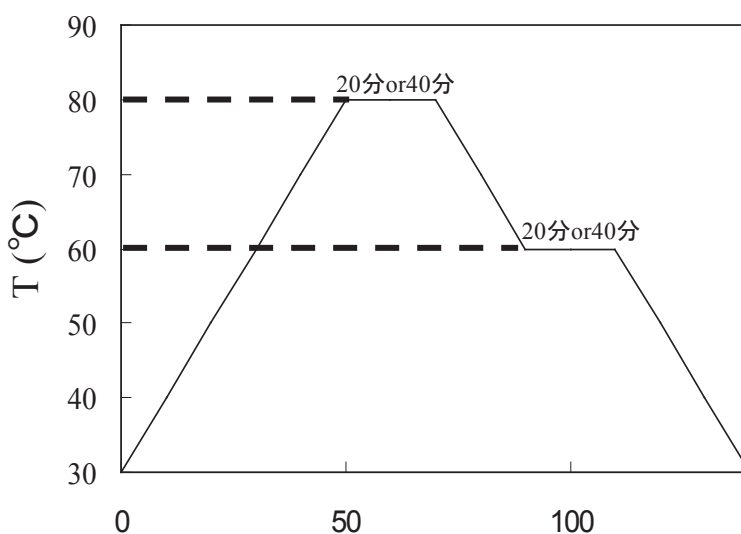


Fig. 4-3 基本の染色温度条件（還元染色過程、オーバーフロー水洗工程、酸化工程）

### 酸化条件

染色物と染色液をビーカーへ移し、メスシリンダーからビーカーへ 8 分かけて 180 ml（1 分間に 22.5 ml）給水した。さらにビーカーから染色液が溢れるように 5 分かけて 180 ml（1 分間に 36 ml）給水した。その後、さらに 3 分かけて 180 ml（1 分間に 60 ml）給水した（オーバーフロー水洗）。給水後、染色物と給水されて薄くなった染色液 200 ml を再び丸底フラスコへ移し、酸化剤 4 g/l（0.8 g）を投入して 60℃まで昇温した後 15 分保持した。

#### 4-2-9 ビーカーテストでの水/有機溶媒の混合物を用いた綿織物の染色

##### 染色液の調製

蒸留水 180 ml に所定濃度の NaOH と染料、ハイドロを加えて染色液とした。

また、染料をあらかじめメタノールまたはエチレングリコール 40 ml に加えて一日攪拌して染料液とする。蒸留水 140 ml に所定濃度の NaOH と染料液、ハイドロを加えて染色液として、染色液の量を 180 ml とした。

##### 染色条件

80℃まで昇温し、その温度で 20 分保持した。その後 60℃まで降温しその温度で 20 分保持した。

##### 酸化条件

酸化は 4-2-8 の酸化と同じ条件で行った。

#### 4-2-10 染色濃度＝明度と彩度の測定

各条件で染色した綿織物を積分球分光測色計（SP60 シリーズ）にて明度 L\*、彩度 a\*、b\* を測定した。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 三原色による染色の結果と考察

染色した綿織物の写真を Fig. 4-4 に示す。染め斑は見られない。



Fig.4-4 3色混合で染色した綿織物

また、ビーカー染色過程の pH と酸化還元電位の測定結果を Fig. 4-5、4-6 に示す。

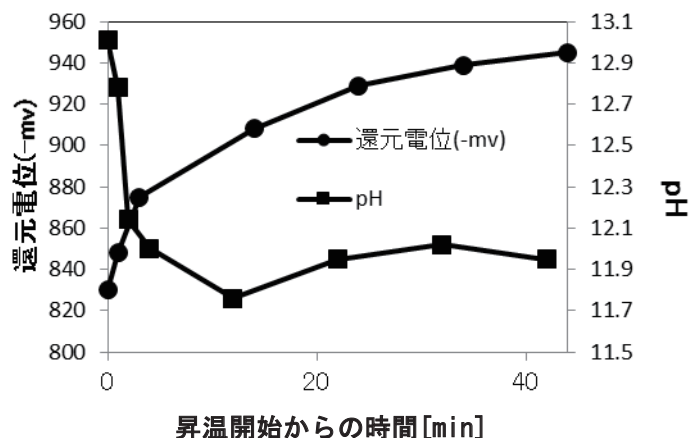


Fig. 4-5 還元染色時間と pH，還元電位の関係（昇温＋保持）

pH は昇温するにつれて減少し、60℃で 30 分保持することで安定した。

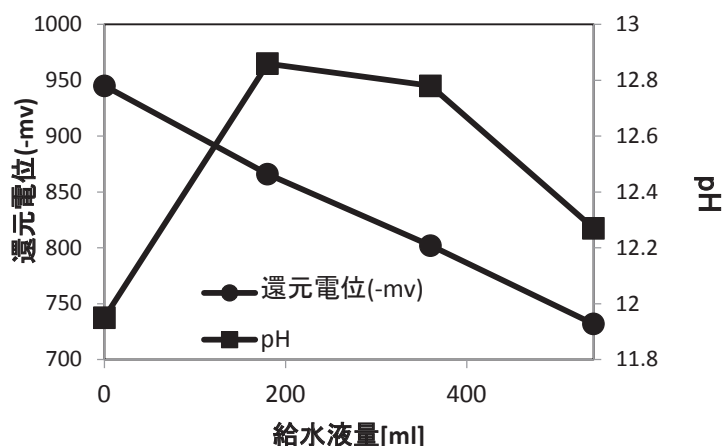


Fig. 4-6 給水量とpH，還元電位の関係

給水を開始するとpHが一度増加するがその後、徐々に減少する。給水を開始すると pH が一度増加してしまうのは、急激な温度の低下によるものだと考えられる (Fig. 4-6)。

また 酸化剤を投入するとpH はさらに低下し、再び 60℃で 15 分保持することで値は安定した。還元電位は昇温するにつれて増加し60℃で30分保持することで安定した。給水を開始すると徐々に減少し、徐々に酸化が行われていることがわかった。また酸化剤を投入するとさらに減少して、再び 60℃で 15 分保持することで値は安定した(Fig.4-7)。酸化剤を投入することで染料の最終的な酸化を完了することが出来ると考えられる。

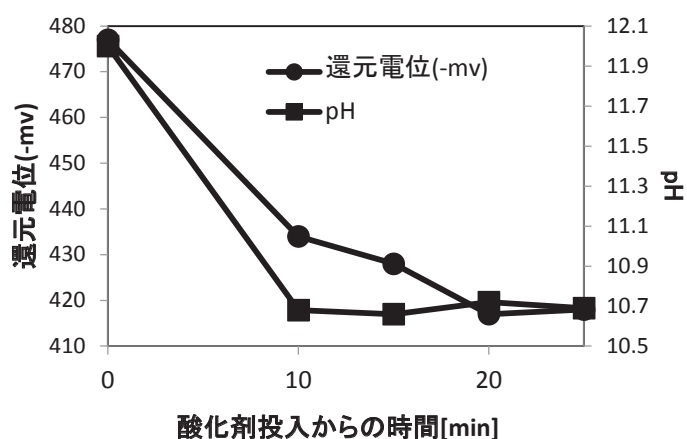


Fig. 4-7 酸化剤投入後のpH，還元電位の変化

#### 4-3-2 Indanthren Direct Black RB coll.での通常染色の結果と考察

##### pHと酸化還元電位

60℃、70℃と 80℃にて染色した結果の 80℃の染色温度に付いて染色時間と pH、還元電位の関係を Fig. 4-8 に示す。給水量と pH、還元電位の関係を Fig. 4-9 に示す。更に酸化剤投入後の pH と還元電位の関係を Fig. 4-10 に示す。

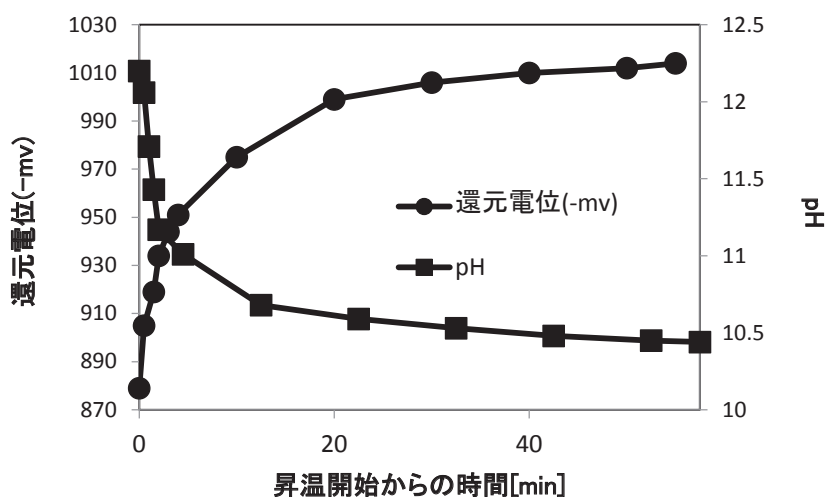


Fig. 4-8 染色時間と pH, 還元電位の関係 (昇温+保持, 80℃, 浴比 1 : 90, NaOH 8 g/l  
ハイドロ 8 g/l)

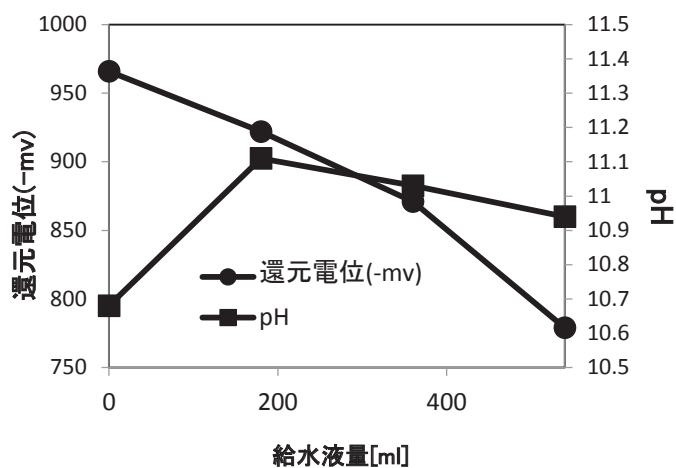


Fig. 4-9 給水量と pH, 還元電位の関係 (昇温+保持, 80℃, 浴比 1 : 90, NaOH 8 g/l  
ハイドロ 8 g/l)

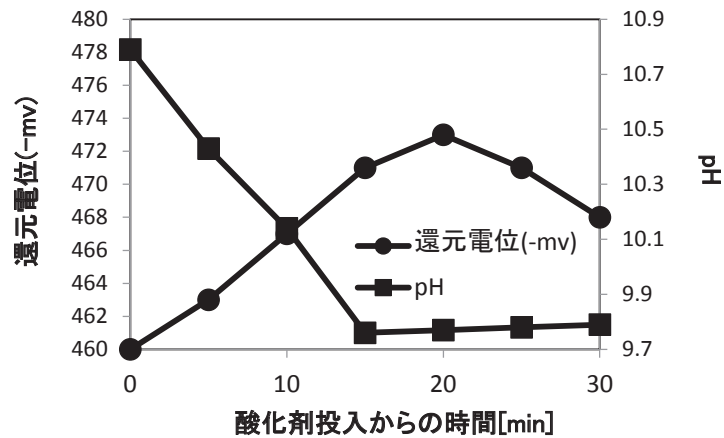


Fig. 4-10 酸化剤投入後の pH、還元電位の関係（80℃、浴比 1 : 90、NaOH 8 g/l、ハイドロ 8g/l）

pH は昇温するにつれて減少し、所定温度で 45 分保持することで安定した。給水を開始すると一度増加するが、その後徐々に減少した。給水を開始すると pH が一度増加してしまうのは急激な温度の低下によるものと考えられる。また、酸化剤を投入すると pH はさらに減少し、温度保持で値は安定した。還元電位は昇温するにつれて減少し、所定温度で 45 分保持することで安定した。給水を開始すると徐々に増加し、徐々に酸化が行われていることがわかった。また、酸化剤を投入すると還元電位は安定した。酸化剤を投入することで、一本一本の繊維の内部までしっかりと酸化されたと考えられる。pH、酸化還元電位ともに染色条件を変化させても変化挙動に大きな違いは見られなかった。また、いずれの条件でも染色した綿織物はムラなく綺麗に染まった。

#### 4-3-3 明度、色度測定の結果と考察

##### 温度依存性

染料 0.2 g(10%owf)、浴比 1:90、NaOH 8 g/l、ハイドロ 8 g/l で染色温度のみを変化させた時の明度、色度を(Table 4-1)に示す。80℃の時最も濃く染まっていた。

##### 浴比依存性

染料 0.2 g(10%owf)、染色温度 80℃、NaOH 8 g/l、ハイドロ 8 g/l で浴比のみを変化させた時の明度、色度を(Table 4-2)に示す。浴比を変化させても L\*、a\*、b\*にあまり差がなかった。つまり染色液量が少なくてもすむことから、浴比が小さい方が実用的である。このことを踏まえて実機では浴比 1:20 で行った。

##### 還元剤濃度依存性

染料 0.2 g(10%owf)、染色温度 80℃、浴比 1:90 で NaOH とハイドロの濃度のみを変化させた時の明度、色度を(Table 4-3)に示す。NaOH 8 g/l、ハイドロ 8 g/l の時濃く染まっていた。

Table 4-1 明度と色度測定（温度依存性）

	L*	a*	b*
60℃	19.75	1.52	-5.29
70℃	19.19	1.36	-4.14
80℃	19.06	0.84	-3.35

Table 4-2 明度と色度測定（浴比依存性）

	L*	a*	b*
1:90	19.06	0.84	-3.35
1:30	18.83	1.28	-2.90

Table 4-3 明度と色度測定（還元剤濃度依存性）

	L*	a*	b*
8 g/l	19.06	0.84	-3.35
4 g/l	20.82	0.75	-4.61

### 色差評価

染色温度 80℃での染色物を基準として 60℃、70℃での染色物との色差  $\Delta E^*ab$ は

それぞれ 60℃の時  $\Delta E^*ab = 2.162607$

70℃の時  $\Delta E^*ab = 0.948482$

結果的に 80℃の染色温度の時が最も濃く染まり、染色温度が低くなると薄く染まった。この結果、pH と還元電位の変化は染色過程と還元過程によく対応し、量産機でのその場観察に有用な情報を与えることがわかった。

### 4-3-4 ビーカーテストでの水/有機溶媒の混合物を用いた綿織物染色の結果と考察

#### 綿織物の有機溶剤無しの染色時間の変化

①80℃20 分 60℃20 分キープの布を示す。

②80℃20 分キープの布を示す。

③60℃20 分キープの布を示す。

染色した布①～③を Fig.4-11 に示す。また、それぞれの染色温度での染色時間と還元電位の関係を Fig.4-12 に示す。



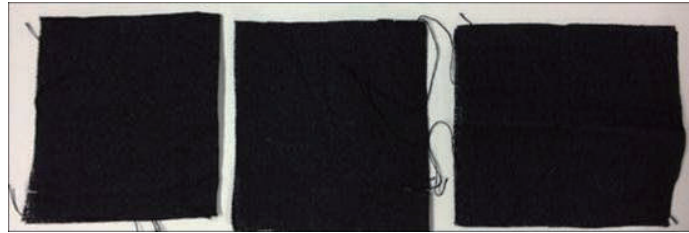


Fig.4-11 染色時間が及ぼす綿織物への影響

左から①80℃20分徐冷後 60℃20分キープ染色

②80℃20分の染色

③60℃20分の染色

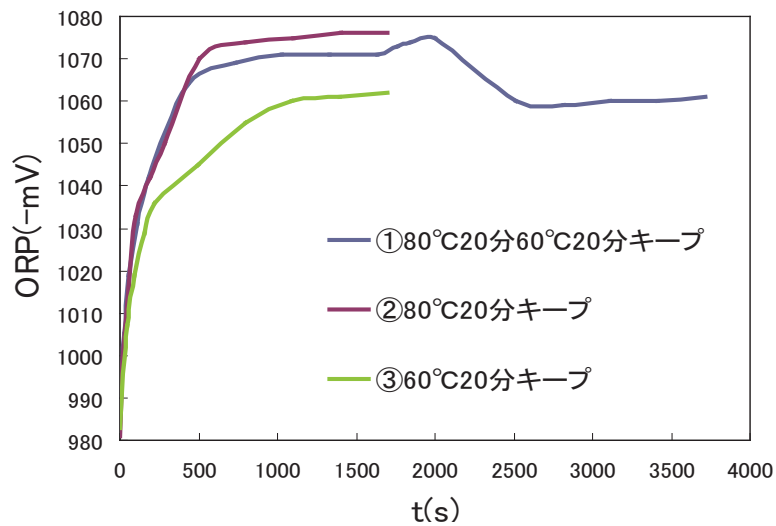


Fig. 4-12 それぞれの染色温度での染色時間と還元電位の関係

染色した布①～③の色度測定結果を Table 4-4 に示す。①の布が最も濃く②、③につれて色が薄くなっていき染色時間の短縮化は図れなかった。これは染色時間が短いと染料がロイコ塩に変化する数が少ないからだと考えられる。

Table 4-4 それぞれの染色カーブでの明度と彩

実験条件	L*	a*	b*
①80℃20分60℃20分キープ	19.85	0.4333	-3.286
②80℃20分キープ	19.73	0.4989	-3.56
③60℃20分キープ	20.8	0.9278	-5.093

#### 還元剤を変化させたときの染色濃度への影響

還元剤をハイドロから環境にやさしい還元糖であるグルコースに代えてグルコースをハイドロの2倍、4倍、8倍量用いて染色を行った。染色した布の写真を Fig.4-13 に示す。



Fig.4-13 左からハイドロの2倍、4倍、8倍量のグルコースでの染色

染色した布の酸化還元電位の測定結果を Table 4-5 に示す。それぞれの染色液の還元電位の挙動を Fig.4-14 に示す。グルコース2倍の布が一番濃く染まり4倍、8倍とグルコースの量が増えると色の濃さが薄くなっていった。これはグルコースに何らかの染色を阻害する物質が入っていると考えられる。また、ハイドロの時と比べ色が薄いのはグルコースでは還元力が弱くあまりロイコ塩に変化しなかったと考えられる。

Table 4-5 ハイドロの2倍量、4倍量、8倍量のグルコースを用いた染色過程における ORP の変化

℃	2倍量	4倍量	8倍量	備考
	ORP(-mV)			
30	272	276	268	
40	332	359	314	
50	467	606	559	
60	629	692	690	
70	815	820	811	
80	827	818	802	
80	821	768	708	保持10分
80	831	726	640	保持20分
70	822	705	608	
60	809	678	576	
60	809	670	565	保持10分
60	811	663	560	保持20分

### 染色温度処方の変化による染色濃度への影響

染色した布①、④、⑤を Fig.4-15 に示す（①80℃20 分 60℃20 分キープの布を示す，④80℃40 分 60℃20 分キープの布を示す，⑤80℃20 分 60℃40 分キープの布を示す）。染色した布④、⑤の酸化還元電位の測定結果を Table 4-6、4-7 に示す。それぞれの染色液の還元電位の挙動を Fig.4-16 に示す。染色した布①、④、⑤の色度測定結果を Table 4-8 に示す。④の染色した布が最も濃く染まることが分かった。これは④では高温染色の時間が長いため多くの染料が内部に拡散したことが考えられるからである。



Fig. 4-15 染色温度処方の変化による染色濃度への影響

左から①80℃20 分 60℃20 分キープ

④80℃40 分 60℃20 分キープ

⑤80℃20 分 60℃40 分キープ

Table 4-6 80℃40 分 60℃20 分キープの染色過程における ORP の変化

温度(℃)	ORP(-mV)	備考
30	934	
40	987	
50	1000	
60	1028	
70	1047	
80	1074	
80	1077	保持10分
80	1076	保持20分
80	1076	保持30分
80	1075	保持40分
70	1062	
60	1064	
60	1061	保持10分
60	1060	保持20分

Table 4-7 80℃20 分 60℃40 分キープの染色過程における ORP の変化

温度(℃)	ORP(-mV)	備考
30	935	
40	971	
50	991	
60	1020	
70	1048	
80	1072	
80	1072	保持10分
80	1071	保持20分
70	1066	
60	1064	
60	1055	保持10分
60	1054	保持20分
60	1052	保持30分
60	1051	保持40分

Table 4-8 それぞれの染色カーブでの明度と彩度

実験条件	L*	a*	b*
①80℃20分60℃20分キープ	19.85	0.433	-3.286
④80℃40分60℃20分キープ	18.56	0.2022	-2.839
⑤80℃20分60℃40分キープ	18.69	0.3878	-2.944

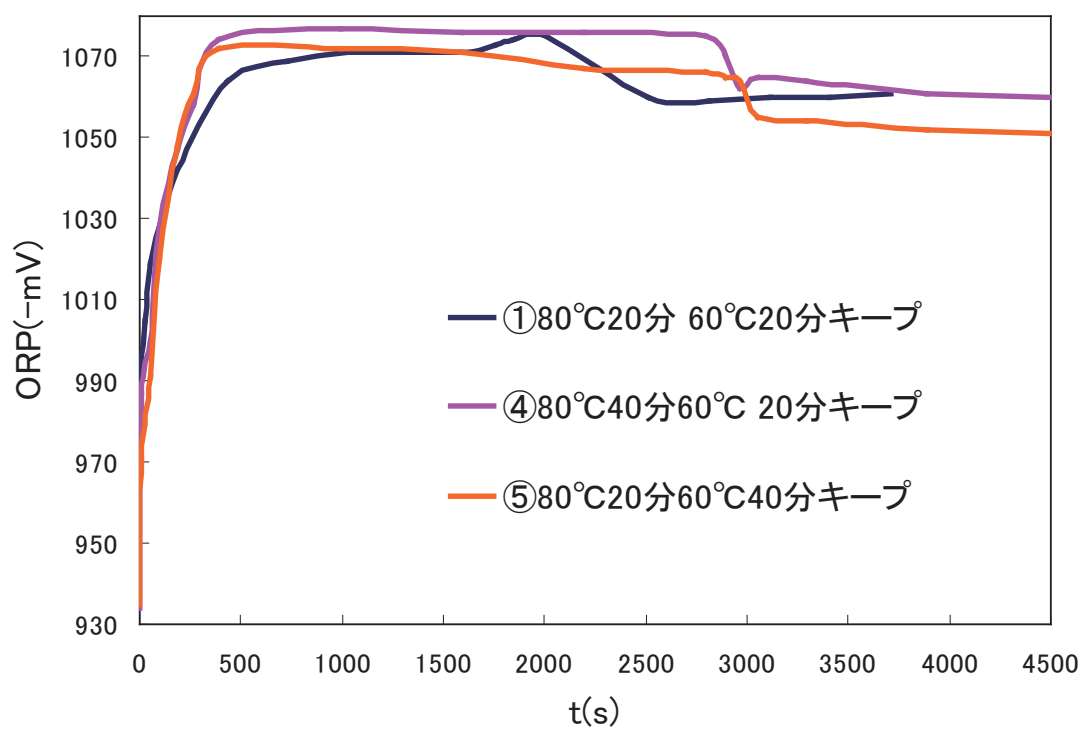


Fig.4-16 それぞれの染色カーブでの染色時間と還元電位の関係

染色濃度は④>⑤>①の順になっている。

#### 4-3-5 有機溶媒を用いた綿織物の染色の結果と考察

染色した写真を Fig.4-17 に示す。染色した布の酸化還元電位の測定結果を Table 4-9、4-10 に示す。それぞれの染色液の還元電位の挙動を Fig.4-18 に示す。染色した布の色度測定結果を Table 4-11 に示す。Fig.3-7 のフィルム染色の結果を反映し、ムラのない染色物が得られた。これは染料を有機溶媒に溶解することによってロイコ塩が単分子に近い状態になって、均染染色が可能になったと考えられる。また目視ではメタノールを用いた染色物が最も濃く見えて、Table 4-11 の色度の結果も目視と同じ結果が得られた。

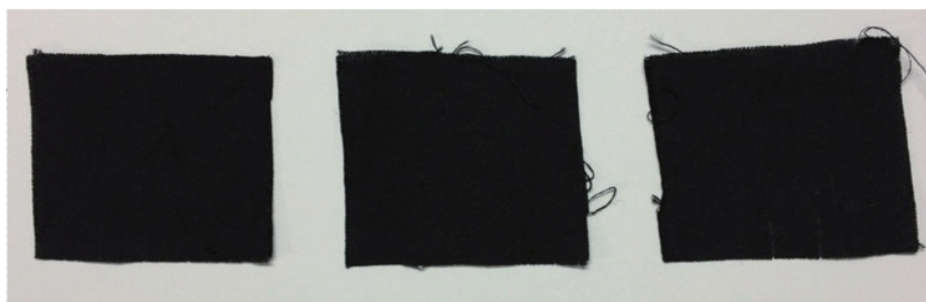


Fig. 4-17 有機溶媒を用いて染色した木綿布

Table 4-9 染料をメタノールに溶解した時の染色過程における ORP の変化

温度(℃)	ORP(-mV)	備考
30	970	
40	996	
50	1026	
60	1046	
70	1073	
80	1100	
80	1102	保持10分
80	1103	保持20分
70	1100	
60	1097	
60	1087	保持10分
60	1087	保持20分

Table 4-10 染料をエチレングリコールに溶解した時の染色過程における ORP の変化

温度(℃)	ORP(-mV)	備考
30	942	
40	971	
50	993	
60	1043	
70	1046	
80	1065	
80	1079	保持10分
80	1079	保持20分
70	1076	
60	1057	
60	1062	保持10分
60	1060	保持20分

Table 4-11 染料を有機溶媒に溶解した時の染色物の明度と彩度

染色液の種類	$L^*$	$a^*$	$b^*$
(A)染料粉末を用いた染色液	19.85	0.433	-3.286
(B)染料をメタノールに溶解した染色液	19.60	-0.5744	-3.049
(C)染料をエチレングリコールに溶解した染色液	20.46	-0.8111	-3.796

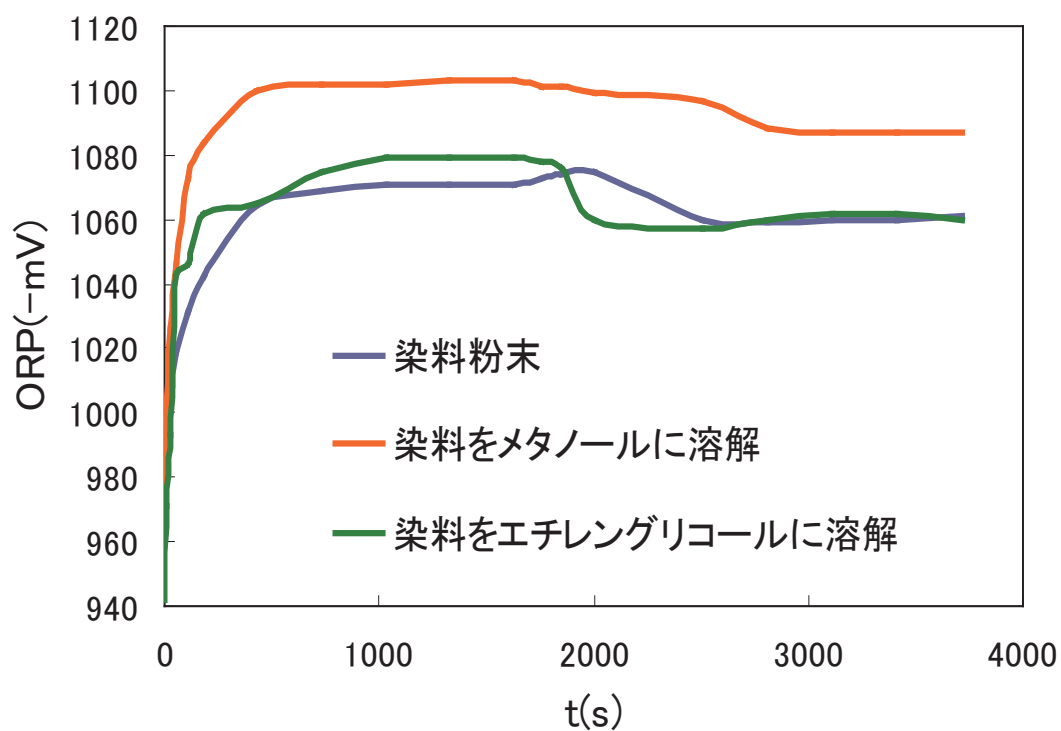


Fig. 4-18 染料を有機溶媒で溶解した時の染色時間と還元電位の関係  
メタノールに溶解して染色したときが最も還元電位が高くなっている。

#### 4-4 結言

- ① 三原色でのビーカー染色では還元染色過程、オーバーフロー水洗工程、酸化工程で pH と酸化還元電位の関係を調べた。
- ② Indanthren Direct Black RB coll. の温度を変化させた染色では 80℃の染色が最も濃く染まった。浴比の依存性は余りなく、低浴比で染める方が実用的であることが解った。NaOH とハイドロの濃度依存性はある、それぞれ 8 g/l の濃度の時が最も濃く染まった。色差評価の結果も目視と同じく 80℃が最も濃く染まり、70℃>60℃の結果となった。pH と還元電位の測定は実機での時系列測定に役立つ。
- ③ ハイドロの代替品としてグルコースでの試験は濃度を得ることが出来なかった。グルコースは還元力が弱く、更に緩染物質が含まれているため濃度を増やすと薄く染まった。
- ④ 染色温度処方すなわち同じ 80℃染色でもトップ温度のキープ時間、冷却して 60℃での保持時間の差などで染色濃度に大きな差が出た。80℃で 40 分保持し 60℃迄冷却 20 分保持した染色処方が最も濃く染まった。
- ⑤ 有機溶媒を用いた染色試験ではメタノール使用の染色が最も濃く染まったが、これは染料をメタノールで溶解することによって、ロイコ塩が単分子に近い状態になり染料の内部拡散が良くなったと考えられる。



## 第5章 液流染色機を用いた Vat 染料による綿ニット染色法の開発

### 5-1 緒言

Vat 染料を用いた染色物は日光と洗濯などで非常に高い堅牢度を有する。序論で述べたようにこの染色においては、還元処理および酸化処理が製品の品質に深く関係する因子である。これらが染色物の十分な濃色染色や染め斑などの品質を左右するため、Vat 染色は難しい染色の一つとして知られる。その為、綿ニットを含めて、麻やモдалールなどセルロース繊維の染色には反応染料が一般的に使用されている。これまで綿織物において、バット染料を用いた多くの色相で連続染色加工が行われてきた。しかし、綿ニットは、伸縮性が大きく縦方向にテンションが掛かるので、バット染料を用いた連続染色加工が困難である。従って、綿ニットのバット染料による染色にはバッチ式に頼らざるを得ないのが実情である。この場合の問題として、染色時間の経過に伴う染色機缶体内染液の還元電位や pH の変化があげられ、これらの制御可能な液流染色機が望まれている。

現時点では綿ニットを染色するバッチ式液流染色機は常圧染色機がほとんどで空気に対してオープンであるため密閉性は得られない。一方、高温高压液流染色機では還元液から酸化液に置換する際に先ず、緩やかな酸化を行うが、そのための処置として必要なオーバーフロー水洗装置が付いている既存の染色機は皆無と言ってよい。更にオーバーフロー水洗時に給水量を制御可能な染色機も無い。そこで我々は Vat 染料でバッチ染色を容易にしかも再現性良く均染染色できるシステムの開発を目的とし、高压液流染色機に連続的に還元電位と pH を測定、制御できるようにした。更にオーバーフロー水洗装置を取り付けた。

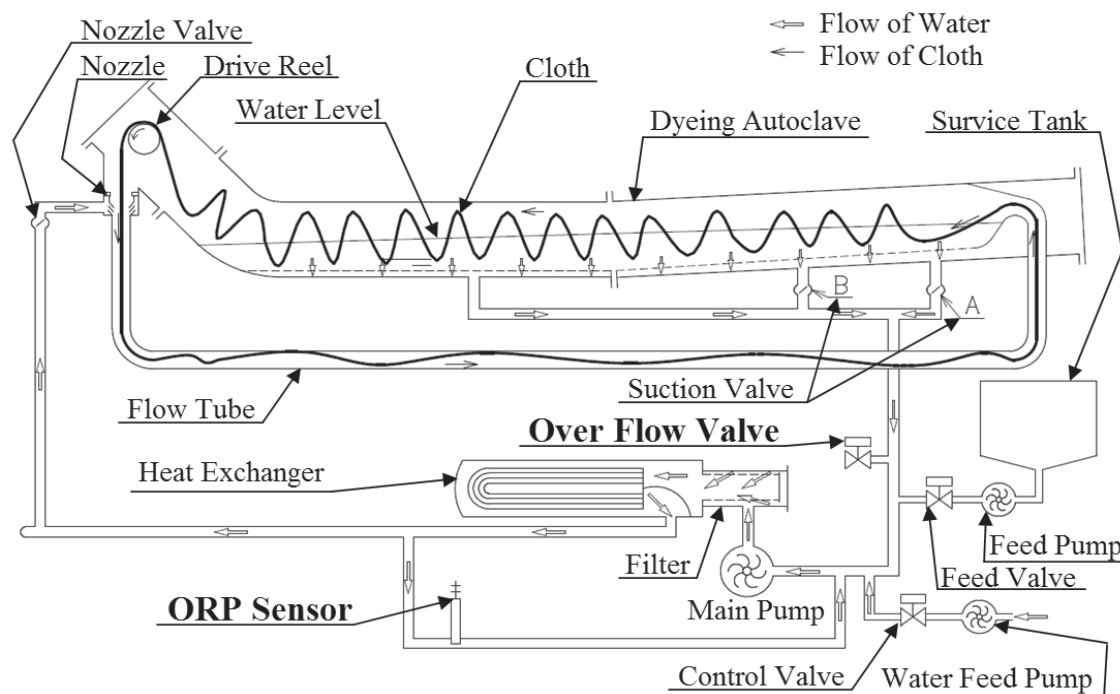


Fig.5-1 (a) 改良した液流染色機の構造

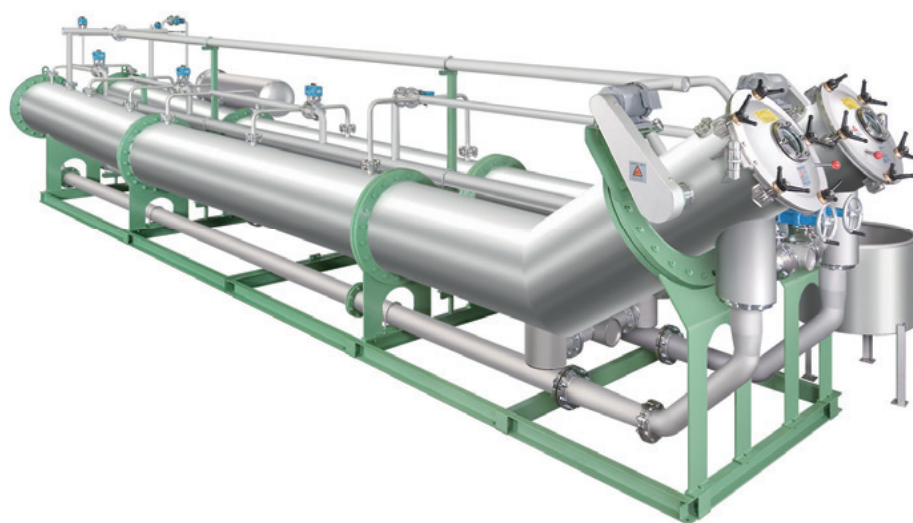


Fig.5-1 (b) 改良した液流染色機の外観

Fig.5-1 (a) (b) に本研究で改良した高温高圧染色機の構造と外観を示す。

以下に改良点を列記する。

① ORP 計（還元電位と pH 測定装置）の装着

- ・染色開始前の染浴が適正な還元電位と pH になっているか確認し、不適正ならオペレーターに知らせ適切な条件に処置する。
- ・染色後のオーバーフロー水洗時にも同様に ORP 計の測定により給水制御ができる。

② 給水制御付きオーバーフローシステムの装着

- ・還元染色が終了し、染色機缶体の pH を下げ、還元電位を上げて酸化工程に入るためには、オーバーフロー水洗で給水しなければならない。此の時、缶体の液面制御をしながら穏やかに給水をしなければならないので、この給水制御をフィボナッチ数 (0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55) で段階的に給水するプログラムを設定出来るようにした。理由はオーバーフロー給水の入口制御をしないと、給水バルブが開くと同時に大量の水が一気に供給され、水に含まれた空気が急激に酸化を促進するので、被染物の表面が部分酸化をきたし、斑になることが初期における数回の実機による実験結果の検反で解ったからである。この検反結果から不上がりを防ぐ方法がフィボナッチ数的な給水であることをその後の実験の繰り返しの中で発見した。オーバーフロー水洗に入る時、出だしの染液量が解っているの、その量の倍数を濃度によって給水する。給水量を時間軸の最初の 15 分をかけてフィボナッチ数的に制御し、そのごのは最大給水量を続ける。実際の注入イメージを Fig 5-2, 5-3, 5-4 に示す。

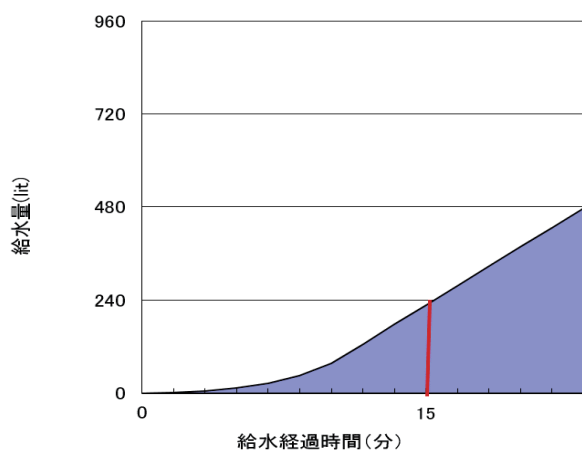


Fig.5-2 フィボナッチ数給水の注入イメージ(2 倍量)

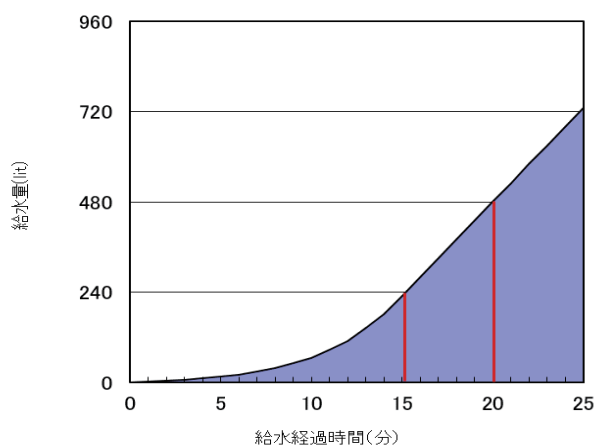


Fig.5-3 フィボ数給水の注入イメージ(3 倍量)

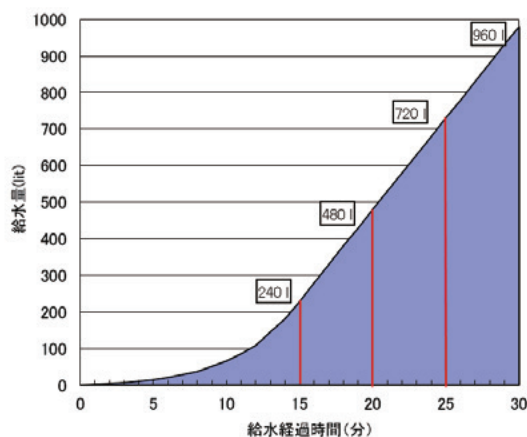


Fig.5-4 フィボナッチ数給水の注入イメージ(4 倍量)

- ・ このシステムにより染液量が増えても被染物の回転走行トラブルが発生しない。
- ・ 密閉運転のため、昇温や酸化給水中に槽内圧が変動し、精密な給水制御が難しくなるため、槽内圧を制御できるようにした。

### ③ 溶解槽からの圧力注入装置の装着

薬品助剤を溶解槽から注入する際に缶体圧力が 1 気圧以上になっても薬注が可能になるように圧力ポンプを装着した。染色前の染浴が適正な還元および pH になっているかを確認し、もし不適正ならオペレータに知らせ適当な処置を促す、或いは自動で必要量の還元剤の追加投入を行うことができる。また、染色後のオーバーフロー水洗時にも適正な還元電位及び pH になっているかを確認し、給水制御して緩和な条件から酸化を制御することが出来る。

Vat 染料のバッチ染色においては、液流染色機を用いて連続的に還元電位や pH を制御した技術的研究の報告例はない[4-10]。最初にこの高圧液流試験機の缶体に窒素ガスを封入して染色試験を行い、その後窒素ガスを封入しない安定した染色法について検討した。この理由は、染色工程の単純化と染色機の汎用性及びコスト面から窒素ガスを使わない染色方法が望ましいと考えるためである。

## 5-2 実験

### 5-2-1 供試薬品助剤及び被染物

Vat 染料はダイスタージャパン株式会社より提供を受けた：Mikethren Brill.Green FFB S/F (C.I.Vat Green 1)、Mikethren Blue RSN S/F (C.I.Vat Blue 4)、Mikethren Brown RSN S/F (C.I.Vat Brown 3)、Indanthren Navy SR (C.I.Number 無し)、Mikethren Red FFB coll.(C.I.Vat Red 10)、Mikethren Direct Black RB coll. (C.I.Vat Black 9)。

次の試薬は株式会社フシミ産業より提供を受けた：染色助剤の金属イオン封鎖剤（ネオキレート F：ホスホン酸塩化合物とポリカルボン酸誘導体の混合物）、精練剤（ネオノール HT：エチレングリコールモノ・ノルマルブチルエーテル）、浴中柔軟剤（S-M1：アルキルエーテルリン酸カリウム塩混合物）、過酸化水素安定剤（ネオボン-A：メタケイ酸ナトリウムとポリカルボン酸の誘導体混合物）、ソーピング剤（Nano Top：特殊タイプケイ酸塩と特殊リン酸塩の混合物）（以上、フシミ産業製）、ハイポ（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、大東化学製）、染色仕上げ柔軟剤（ナノソフト BW：スルホコハク酸ジアルキルエステル塩混合物、ミヨシ油脂製）。また、酸化剤の Ludigol（メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム）は BASF ジャパンより提供を受けた。

被染物の綿ニットは（株）ヴェリテより提供を受けた。

### 5-2-2 試験用液流染色機を用いた染色（窒素ガス封入下での染色）

染色機および染色条件を以下に示す。

- ・ 染色機 機種 日阪製作所製 CUT-MR-M  
ノズル S90-4（ノズル径 900 mm φ）
- ・ 運転条件 ノズル圧（ノズルから液を噴射する圧力）0.6 kgf/cm<sup>2</sup>、駆動リールの外径 250 mm  
駆動リールの回転速度 50 m/min、浴比 1：20
- ・ 被染物 40/2 綿 100% 天竺 11.5 kg
- ・ 染色処方 染色 1 回の液量は 230 l
  - 下晒し 金属封鎖剤 1.0 g/l
  - 精練剤 1.0 g/l
  - 浴中柔軟剤 1.0 g/l
  - 過酸化水素安定剤 2.4 g/l
  - 過酸化水素 3.0 g/l
  - 常温→95℃×30 分 徐冷
- 中和 ハイポ 2.0 g/l  
60℃×10 分、温水染、水洗
- 染色 金属イオン封鎖剤 3.0 g/l  
浴中柔軟剤 1.6 g/l
  - Mikethren Brill Green FFB 4.0% (owf)
  - Mikethren Blue RSN 1.0% (owf)
  - Mikethren Brown RSN 0.4% (owf)
  - 水酸化ナトリウム 6.0 g/l
  - ハイドロサルファイト 6.0 g/l

- ・染色方法 (IN 法)

3 気圧の窒素ガスで 3 回染色機缶体の空気を置換し、缶体内の酸素を可能な限り無くした状態で染色を開始し、28℃から 60℃まで 40 分かけて昇温、その後 60℃で 40 分間保持した。染色の開始時から還元染色の完了時まで 10 分ごとに還元電位と pH を ORP 計で測定した。

- ・オーバーフロー水洗

上記工程終了後、水道水を缶体に注入し、あふれた染液を缶体外に排水することにより還元電位と pH を下げていく方法をオーバーフロー水洗と呼ぶ。本工程では最初の染液量の 2 倍 (460 l) までは染液を排水しないまま缶体に水をため込むようにした。この時点での pH と還元電位を測定した。その後、さらに水道水を加えて缶体の染液を置換するように、更に 230l、続いて 460l まで給水した。これらの時点でも還元電位と pH を測定し、両者が適切に制御されていることを確認した。pH が高く強アルカリ下でしかも還元電位が -900mV を超えている状態では、酸化工程に移ることは事実上困難である。オーバーフロー給水により缶体の還元電位を上げ pH を下げると同時に染液の温度も下がるので酸化処理に容易に移行できる。

- ・酸化処理

オーバーフロー水洗が終了した時点で同浴に酸化剤 Ludigol 5 g/l を投入し還元電位と pH を測定した。その後 1℃/分で 60℃まで昇温し 20 分間酸化処理を行った。工程中の還元電位と pH を測定した。以上の工程を Fig.5-5 にまとめた。

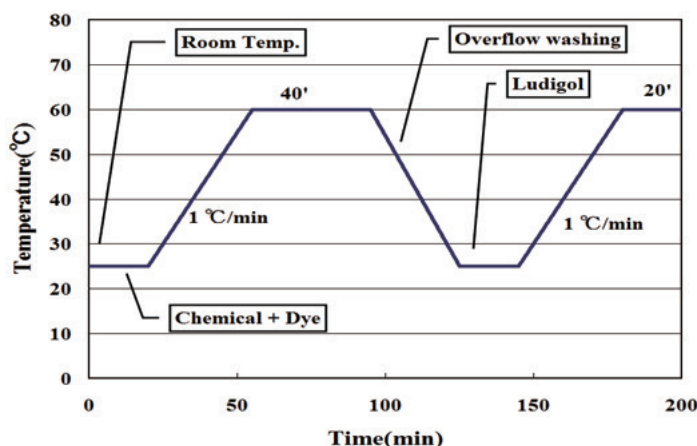


Fig. 5-5 Vat 染料での IN 法による染色工程  
(精練およびソーピング工程を用いない)

- ・水洗ソーピング処理

Fig.5-5 の工程後、ソーピング剤(Nano Top) 2.0 g/l を用いて常温から 90℃まで昇温し 10 分間処理した。

- ・柔軟処理

柔軟剤 (ナノソフト BW) 2.0 g/l を用いて常温から 40℃まで昇温し 15 分間処理した。

### 5-2-3 窒素ガス封入無しでの染色

染色機および染色条件を以下に示す。

- ・染色機 機種 日阪製作所製 CUT-MR-M  
ノズル S90-4

- ・運転条件 ノズル圧 0.6 kgf/cm<sup>2</sup>、駆動リールの回転速度 50 m/min、浴比 1 : 20
- ・被染物 30/1 綿 100% フライス 11.5 kg
- ・染色処方 : 染色 1 回の液量は 230 l

下晒し、中和条件は 5-3-1 と同じ処方で行った。

染色処方

金属イオン封鎖剤	3.0 g/l
Nano-Top (緩衝剤)	2.0 g/l
浴中柔軟剤	1.6 g/l
Indanthren Navy SR	4.0% (owf)
Mikethren Br.Green FFB	2.0% (owf)
Mikethren Red FFB coll.	1.5% (owf)
Mikethren D.Black RB coll.	1.5% (owf)
水酸化ナトリウム	8.0 g/l
ハイドロサルファイト	8.0 g/l

染料の変更はより多くの配合処方、即ち実用に即した経験上染色の難しい染料で試す為である。一般的に濃色になると染め斑や発色において問題が多発するからである。本研究の場合、染色機缶体の酸素を完全に除去するためのハイドロサルファイトと水酸化ナトリウムを 2g/l 分余分に加えている。それぞれの染色においてこの程度の増量で酸素対策は充分である。DyStar 社の推奨処方には 1 m<sup>3</sup>の空気を還元するのに必要なハイドロサルファイト量は約 1.3 kg となっており、この値から算出して安全値を見たものである。(小型機 MR-M では空気層は約 0.3 m<sup>3</sup>,量産機 MR-1L では約 1.6 m<sup>3</sup>となっている)

#### ・染色方法 (IN 法)

窒素ガスを使用しないので、上記の順に薬品、助剤を投入し、最後にハイドロサルファイトを加え染色機を密封して空気の出入りがないことを確認した。常温から 60℃まで 40 分かけて昇温、その後 60℃で 40 分間保持して還元染色した。

オーバーフロー水洗は 5-2-2 と同じ方法で行い、還元電位と pH を測定した。さらに、酸化処理、ソーピング処理、柔軟処理も 5-2-2 の通り行った。

### 5-2-4 量産用の液流染色機を用いた染色

染色機および染色条件を以下に示す。

小型試験染色機 (CUT-MR-M) で確立したバット染色処方を用いて量産機で実証試験を行った。

#### ・染色機 日阪製作所 CUT-MR-1L ノズル S90-4

この染色機には連続して還元電位と pH を測定できる ORP 計 (オムロン製) を Fig.5-1 (a) 左下に示すように装着した。

#### ・運転条件 ノズル圧 1.1 kgf/cm<sup>2</sup>、駆動リールの回転速度 200 m/min

浴比 1 : 15 1 回の液量は 1260 l

#### ・被染物 30/1 綿 100% フライス 84 kg 10.5 kg/反

5-2-3 と同じ染料配合で、同じ処方を用いた。



### 5-3 結果と考察

#### 5-3-1 試験用液流染色機を用いた染色

##### ・窒素ガス封入下での染色

まず窒素ガスを染色機缶体(CUT-MR-M)に封入して染色試験を行った結果を説明する。Fig.5-6にIN法での染色時の染色時間と染液の還元電位およびpHの関係を示す。時間の経過で温度が上昇すると共に、還元電位、pH共に低下している。これはハイドロサルファイトの強アルカリ下での溶解が進み還元力が高くなっているためである。常温から昇温し60℃で保持の状態になると40分後に、還元電位は-900mV付近で一定になっている。pHの低下はバット染料が還元されてロイコ塩になる際に水酸化ナトリウムが消費されるためである。

Fig.5-7にオーバーフロー水洗時の還元電位とpHの変化を示す。これはオーバーフロー水洗によって缶体内の還元電位が最大値より20%程低くなり、pHが11.5以下になれば酸化剤による酸化工程に移行できることをDyStar社も述べているので給水量トータル920lでこの酸化条件を満たしていることを確認した。

Fig.5-8に酸化処理における還元電位とpHの関係を示す。酸化剤を投入し、60℃で20分処理することにより還元電位は-440mV付近まで上昇し、pHも10.8付近まで低下したのちほぼ一定となっている。この状態で酸化処理は終了したと判断した。

染色後の仕上げ品の検反の結果、目視で小さな染料スポットとかロープ状の染めむらはなく均染染色が得られたことを確認した。これは安定な染色のために重要な条件である、染色中に染色機缶体へ空気の入りが全く無いことを結果的に実証でき、しかも目的の色相に染色が出来た。オーバーフロー水洗の装置も順調に作動し、被染物の回転が終始止まることがなかったので、染色機缶体中の還元電位とpHを順調に制御することが出来た。



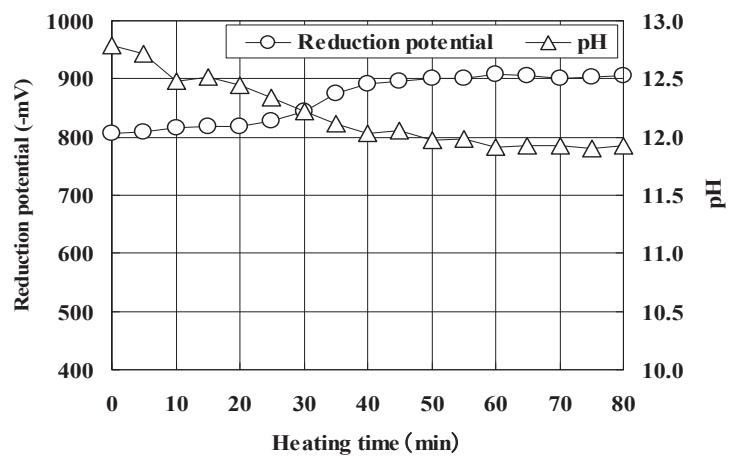


Fig.5-6 窒素ガス雰囲気下での染色工程中の染液の pH と還元電位の変化

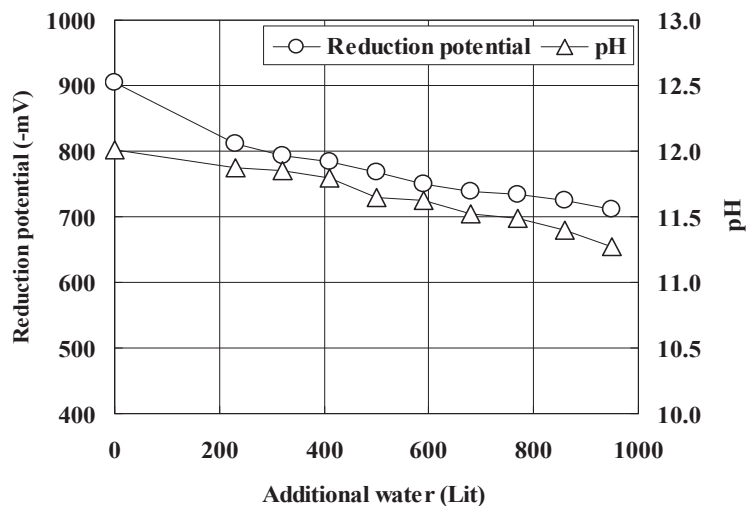


Fig.5-7 窒素ガス雰囲気下でのオーバーフロー水洗工程中の染液の pH と還元電位の変化

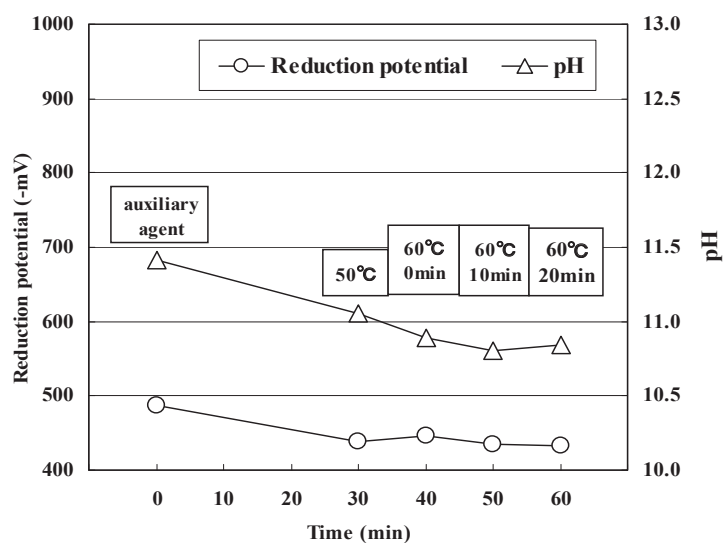


Fig.5-8 窒素ガス雰囲気下での酸化工程中の染液の pH と還元電位の変化

・窒素ガス封入無しでの染色

Fig.5-9に5-2-3の処方での染色時間、還元電位とpHの関係を示す。5-2-2の処方よりも水酸化ナトリウムとハイドロサルファイトの濃度をそれぞれ2 g/L高くしているため、Fig.5-5と比べて染色開始時の還元電位が100 mV程低くなっており、最終的な還元電位も50 mV程低くなっている。同様にpHも相対的に高い。これはアルカリと還元剤を多く加えたためであるが、これらの条件下でも染色が十分安定に行われることがわかった。

Fig.5-10にオーバーフロー水洗時の還元電位とpHの変化を示す。オーバーフロー水洗の水交換量4倍時(920 l)の還元電位は窒素封入染色 Fig.5-8 に比べて低く-790 mVであるが、pHは11.5以下になったので酸化剤による酸化工程に進んだ。Fig.5-11に酸化処理中での還元電位とpHの関係を示す。

Ludigol 5 g/lを染色機缶体に投入し、完全に溶解する時間は5～10分を要する。この間に染液の還元電位は上昇し、pHは低下するが、60℃で20分経過すると還元電位及びpHの変化は少ない。これは繊維内に吸尽され拡散した染料の酸化が終わったためと考えられる。

本実験の再現性を確認するために時期をずらして同じ試験を行った。Fig.5-9～5-11の試験は5月、再現性の確認は8月に行った。染色開始時の室内温度が26.7℃(5月)から34.8℃(8月)に上昇していたが、還元電位とpH共にFig.5-9～5-11と同様の結果を示した。さらに、染色物の濃度、染めむらについても十分満足できるA反であることを確認し、本染色法による染色には再現性があることを確認した。

### 5-3-2 量産用液流染色機を用いた染色

染色工場での実用染色において、最も重要なのは、①ビーカー染めと1反試験染めの染色再現性、②1反試験染めと量産機における染色再現性、そして、③時期を経て異なる気象条件の下で同色を得る、という3つの再現性である。本実験では、②を確認するために、5-2-3の染色処方で量産試験機を用いて実験を行った。

Fig.5-12に染液の還元電位とpHの染色時間による変化を示す。Fig.5-6、Fig.5-9と同様の傾向を示している。Fig.5-13にオーバーフロー水洗時の還元電位およびpHの変化を示す。オーバーフロー水洗の終点で、これらはFig.5-10の値とほぼ同じ値を示し、必要な水の置換が行われていることがわかる。

Fig.5-14に酸化剤投入後の還元電位とpHの時間変化を示す。酸化処理における還元電位とpHの推移はFig.5-8、Fig.5-11と同様な傾向を示している。この場合も両方の値は40分後にほぼ一定の値を示し、酸化が完了したことがわかる。本実験は9月に行った。5-3-1での2回(5月、8月)の実験と同様のネービーブルーの均染染色物が得られた。これら3つの染色物の色差 $\Delta E^*$ をKonica Minolta Spectrophotometer CM-2600dで測定したところ、5月を基準とすると8月、9月の染色物はそれぞれ0.70、1.29であった。

これらの値は同色と判断できる範囲で目視でも確認できた。このことにより、本方法で得られる染色物は染め斑や筋斑もないいわゆるA反であり、色相は安定していると判断し、上述③の再現性も確認することが出来た。

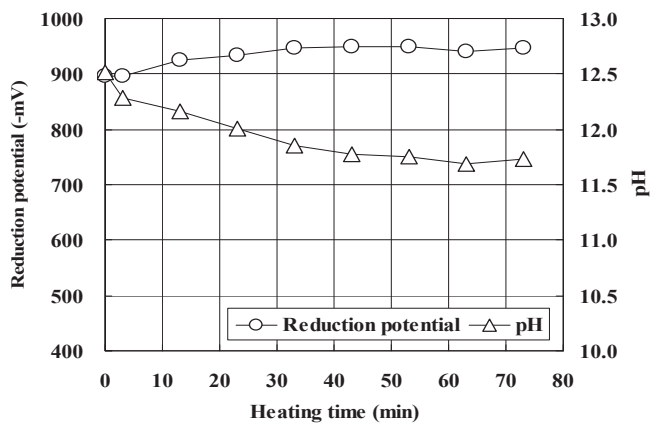


Fig.5-9 窒素ガスを導入しない染色工程中の染液の pH と還元電位の変化

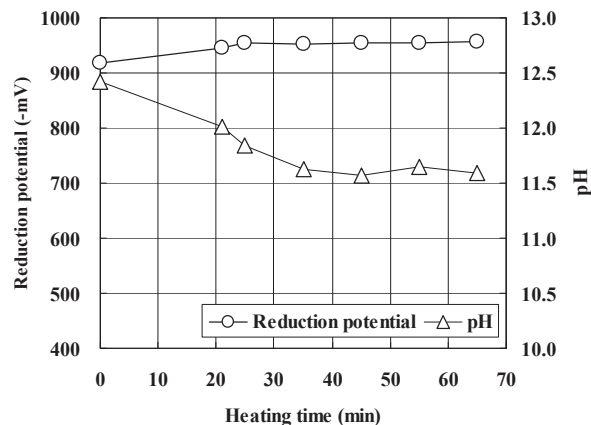


Fig.5-12 染色工程中の染液の pH と還元電位の変化

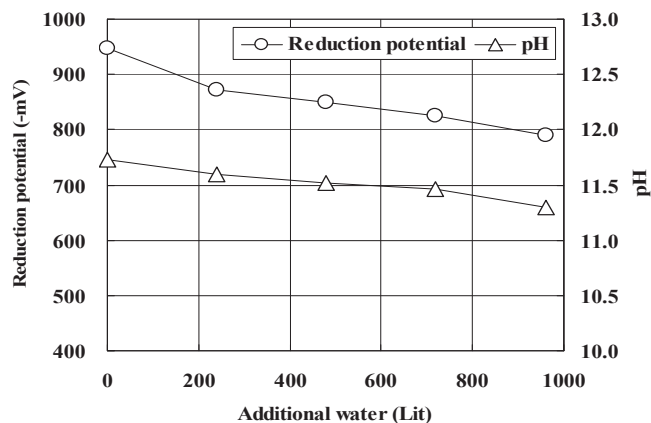


Fig.5-10 窒素ガスを導入しないオーバーフロー水洗工程中の染液の pH と還元電位の変化

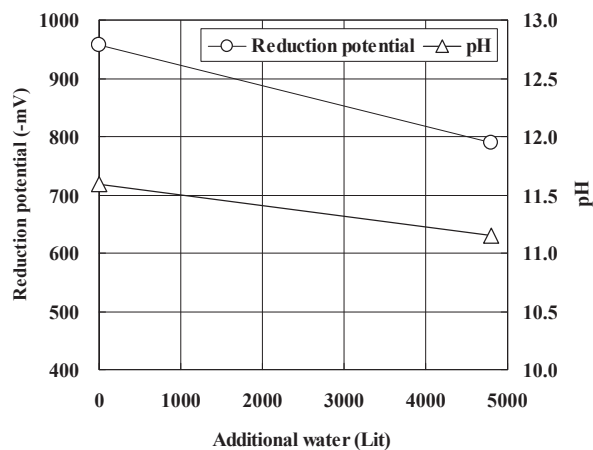


Fig.5-13 オーバーフロー水洗工程中の染液の pH と還元電位の変化

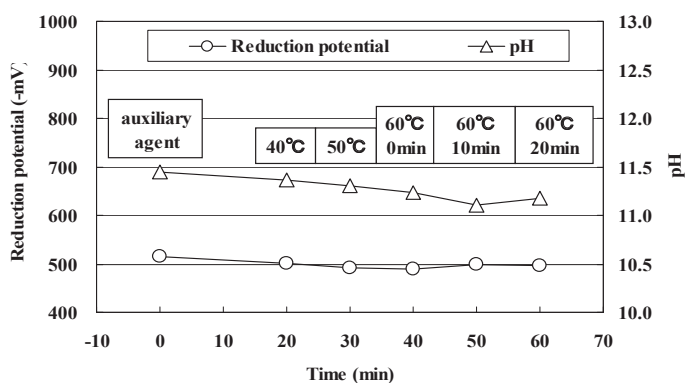


Fig.5-11 窒素ガスを導入しない酸化工程中の染液の pH と還元電位の変化

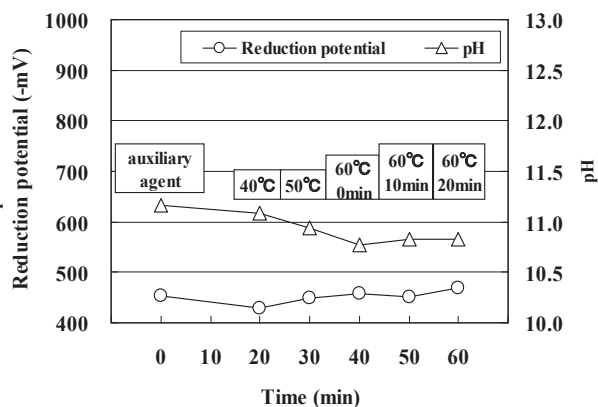


Fig.5-14 酸化工程中の染液の pH と還元電位の変化

#### 5-4 結言

Vat 染料によるバッチ染色において、窒素ガスによる置換無しで安定して行う事の出来る染色条件を、高温高压液 流染色機にて確立した。その際、染液の還元電位と pH の測定により、必要な還元電位と pH 化の条件を満たしていることを追跡することができた。窒素ガス無しで Vat 染料のバッチ染色が可能になったことは、染色条件の不安定性を除くのに役立ち、染色時間短縮やコスト面を含めてこれまでの染色方法に対して大きな進歩である。

## 第6章 黒色 Vat 染料を用いた全自動液流染色機による綿ニットの濃色染色

### 6-1 緒言

実用染色において黒色の Vat 染料（以後、ブラックと称す）を用いて濃色染色している例はなく、染色コストも高くなることから試作品として世に問われたケースもいまだ無い。綿のブラックの堅牢染めは従来硫化染料を使用することしか処方的にはないが、硫化ソーダが環境問題から使用できなくなり、ほとんど反応染料で処方を組んでいるのが一般的である。クラリアント（株）から還元剤としてグルコースを使用する、新タイプの硫化染料が上市されて、一部の染工場で実施されているがブラック染め全体の数%にも満たないと思われる。この処方では染色機缶体の空気層を窒素ガスで置換して還元染色を行わねばならないが、汗耐光などの複合堅牢度は非常に高く ATTS4 級照射でも変褪色しない。しかし、塩素堅牢度は Vat 染料に比して 1~2 級程度良くない。この欠点を補えるのが Vat 染料であり、現在のところブラック（Indanthren Direct Black RB coll.）が最適である。第4章で得られた知見を基に実機にてブラックで濃色染色することを目的とした。

### 6-2 実験

#### 6-2-1 小型試験液流染色機によるブラックの染色

染色機及び染色条件

- ・染色機種 日阪製作所製 CUT-MR-M ノズル S90-4（ノズル径 900 mm  $\phi$ ）
- ・運転条件 ノズル圧（ノズルから液を噴射する圧力）0.6 kgf/cm<sup>2</sup>、駆動リールの外径 250 mm  
駆動リールの回転速度 50 m/min、浴比 1 : 20 1 回の液量は 240 l
- ・被染物 30/1 綿 100% フライス 12.0 kg
- ・染色処方 Fig.6-4 の染色工程図による。染色温度は 80℃まで昇温後 40 分保持し 60℃まで徐冷して 20 分保持の還元染色を行った。

下晒し

	金属封鎖剤	1.0 g/l
	精練剤	1.0 g/l
	浴中柔軟剤	1.0 g/l
	過酸化水素安定剤	2.4 g/l
	過酸化水素	3.0 g/l
	常温→95℃×30 分 徐冷	
中和	ハイポ	2.0 g/l
	60℃×10 分、温水染、水洗	
染色	金属イオン封鎖剤	3.0 g/l
	浴中柔軟剤	3.2 g/l
	Indanthrene Direct Black RB coll.	12% (owf)
	水酸化ナトリウム	10.0 g/l
	ハイドロサルファイト	10.0 g/l

#### ・酸化処理

オーバーフロー水洗が終了した時点で同浴に酸化剤 Ludigol 5 g/l を投入し還元電位と pH を測定した。その後 1℃/分で 60℃まで昇温し 20 分間酸化処理を行った。工程中の還元電位と pH を測定した。以上の工程図を Fig. 6-1 に示す。

- ・水洗ソーピング処理

Fig. 6-4 の工程後、ソーピング剤(Nano Top) 2.0 g/l を用いて常温から 95℃まで昇温し 10 分間処理した。このソーピングを 2 度行ったが、濃色の場合は一度のソーピングでは未染着や表面に凝聚した染料を洗い落とすことは出来ないからである。

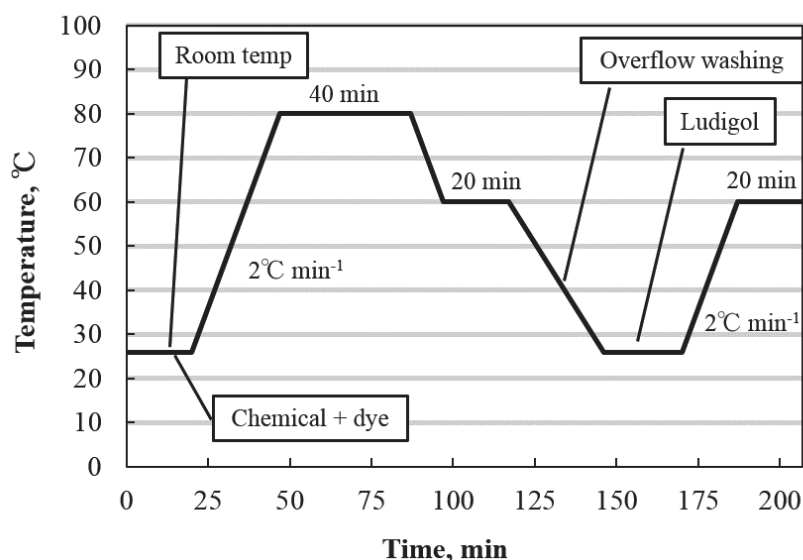


Fig.6-1 染色工程図（還元染色と酸化工程）

## 6-2-2 Vat 染色対応型液流染色機でのブラックの染色

### 染色機及び染色条件

- ・ 染色機 機種 日阪製作所製 CUT-MR-1L ノズル S90-4（ノズル径 900 mm φ）
- ・ 運転条件 ノズル圧（ノズルから液を噴射する圧力）1.3 kgf/cm<sup>2</sup>、トルク 50%  
駆動リールの外径 250 mm  
駆動リールの回転速度 180 m/min、浴比 1 : 15 1 回の液量は 1.400 l
- ・ 被染物 30/1 綿 100% 天竺 80.0 kg

- ・ 染色処方

染色処方は 6-2-1 の処方と同じ。

染色工程の温度と時間の工程図は Fig. 6-4 に示す通りである。

- ・ 酸化処理

酸化処方は 6-2-1 の処方と同じ。

- ・ 水洗ソーピング処理

Fig6-1 の工程の後のソーピング処方は 6-2-1 の処方と同じ。

- ・ 還元電位と pH の測定は装着したオムロン製 ORP 計にて連続的に測定した。還元染色時に還元電位と pH を連続的に測定した報告はされていない。

### 6-3 結果と考察

綿ニットの小型試験染色（12 kg）では、実験室で得られた還元電位と pH の変化と類似した結果が得られ、量産機の染色に移せることを確認した。結果を Fig. 6-2, 6-3 に示す。

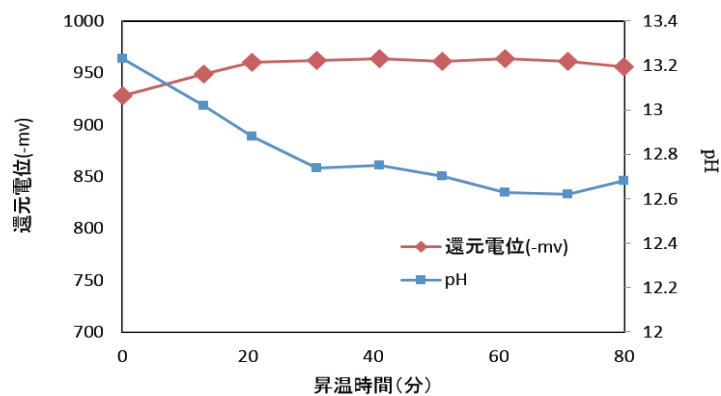


Fig. 6-2 還元電位と pH の関係

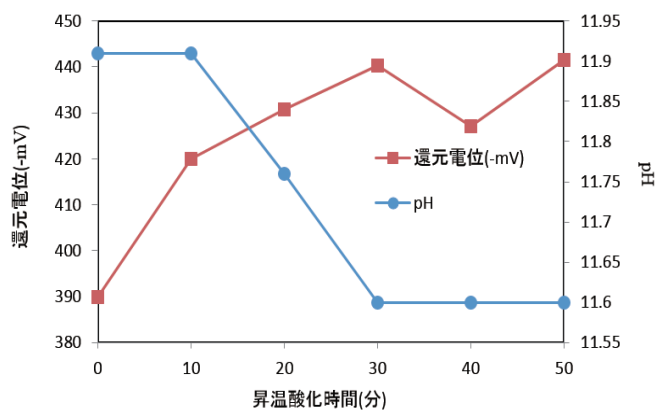


Fig. 6-3 酸化処理における還元電位と pH の変化

綿ニットの量産(80kg)染色では、実験室で得られた還元電位と pH の変化 (Fig.4-8、Fig.4-9、Fig.4-10) 及び小型試験機で染色した時の還元電位と pH とほぼ同様の結果が得られた。結果を Fig. 6-4, 6-5, 6-6 に示す。



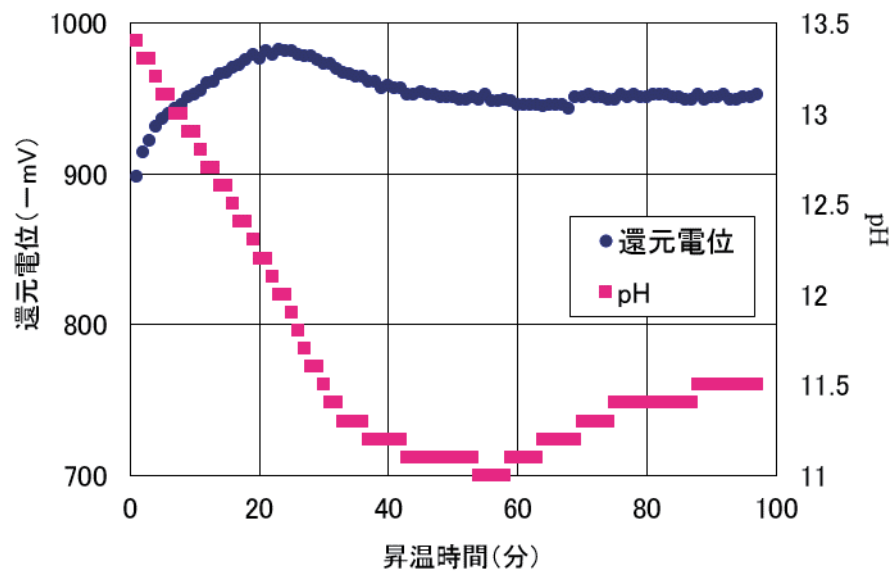


Fig. 6-4 染色時（昇温と保持）における還元電位と pH の相関関係

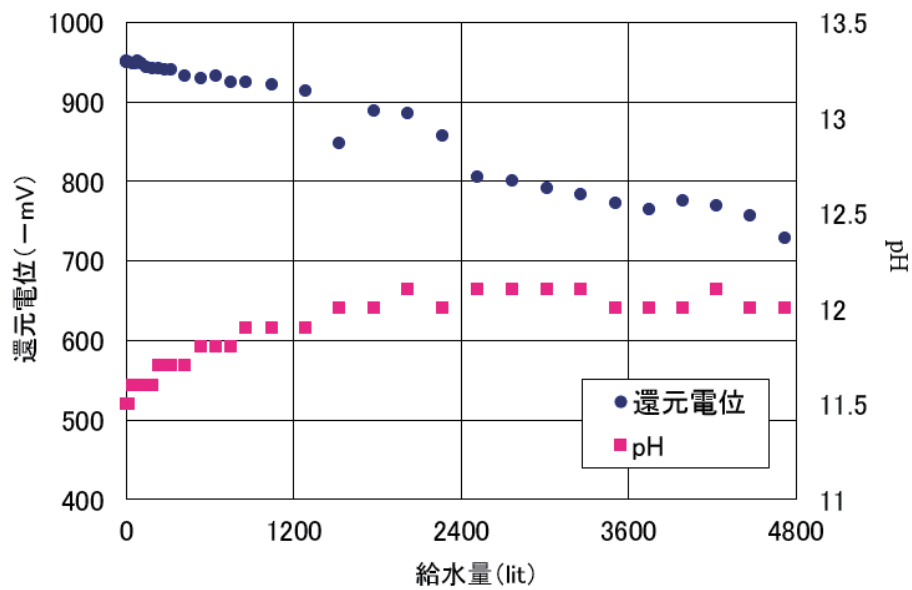


Fig. 6-5 オーバーフロー水洗時の還元電位と pH の変化

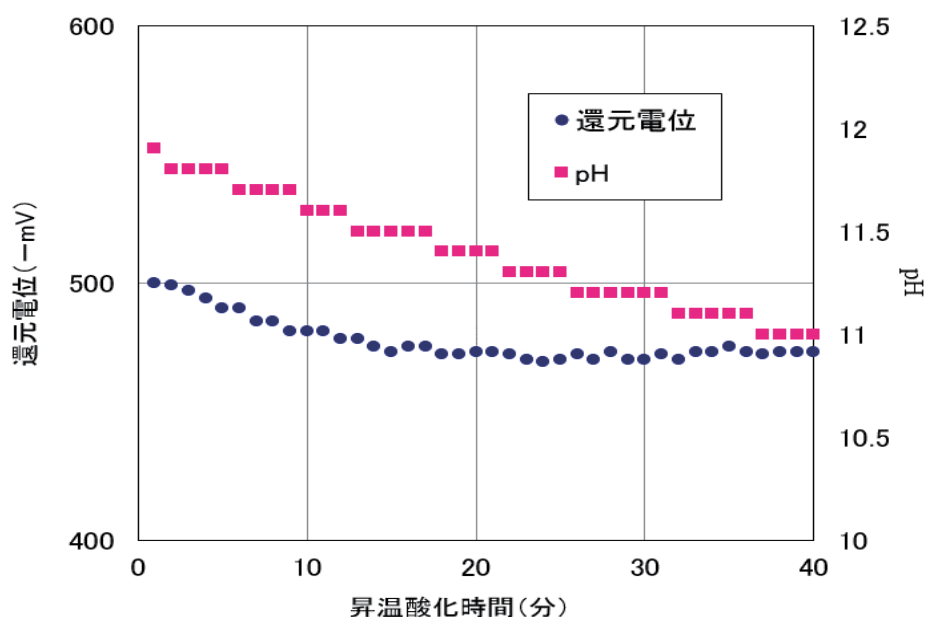


Fig. 6-6 酸化処理の還元電位と pH の変化

染色された小型染色試験機及び全自動スレン液流染色機で染色した綿ニットのブラック染めは不均一な染色、酸化斑などによる斑染めではなく A 反と判定された。検反場所はラコステのポロシャツの縫製工場(秋田県横手市)で行った。この工場は 25 年以上に亘り、Vat 染色の検反、裁断、縫製を手がけており、Vat 染色の検反には最も適していると判断し、実際に立ち会い検反して頂き、今回染色したサンプルが A 反であることを確認した。

生産する時期を変えても小型試験染めと改良型全自動液流染色機の染めそれぞれの色相、濃度の再現性も確認され、これにより改良型全自動液流染色機にて綿ニットのバット染料による実用染色が十分可能となった。上記の手順で染色した綿ニットを積分球分光測色計 (X-Rite 社 SP60 シリーズ) を用いて明度  $L^*$ 、彩度  $a^*$ 、 $b^*$  を測定した。結果を Table 6-1 に示す。濃度的には天竺がやや濃く染まっているが、実用上全く問題のない十分に濃染化されたブラックであることを確認した。Table 6-2 に示すように、染色物の諸堅牢度も何等問題なく反応染料などの追従を許さない高堅牢度結果であった。

以上の結果により、十分に濃染化されたブラックを 1 回の染色で染色できることを証明することが出来た。

Table 6-1 小型試験機と量産液流染色機の染色物の色評価

	$L^*$	$a^*$	$b^*$
フライス	15.71	0.133	-3.58
天竺	15.22	0.09	-3.30

Table 6-2 染色された綿ニットの染色堅牢度

Test Item				Black	Remark
Color Fastness	Light	JIS L 0842		4～	Grade 4 irradiation : irradiation until Grade 4 of blue scale faded normally ( irradiation time: 14～20hours)
	Perspiration(Alkali) light(10h))	JIS L 0888		5	method of color fastness test for light and sweat, B method
	Washing	JIS L 0844	pollution	5	
			Color change	5	
	Rubbing	JIS L 0849	Dry	4～5	
			Wet	2～3	
	Chlorinated water	ISO 105-E03		5	The degree of discoloration after washing for 30 minutes in chlorinated water of 20 ppm

#### 6-4 結言

Indanthren Direct Black RB coll.の濃染化について染色温度と時間の検討を行い、第5章で開発した改良型全自動液流染色機を用いて、バッチ染色では不可能とされていた Vat 染料による濃色フルブラックの染色を一回の染色工程で行えることを実証した。

## 第7章 結論

### 7-1 フィルム表面の Vat 染料の収着挙動

- ① 染料の収着量は温度の上昇と共に低下する。
- ② 染料の表面収着量はハイドロ濃度増加と共に大きくなる。

これは染浴中のハイドロによるイオン濃度が高くなり、染料の会合が増すために、表面収着が多くなることを示すものであろう。温度上昇と共に表面濃度が低下することともこのことを示唆している。Fig. 2-15, 18, 21 の濃度分布から見て、表面収着量は表面層内に拡散した染料だけでなく、表面に付着した染料も含むようである。但しハイドロ濃度に拘わらず、高温ほど内部での染料濃度は高い。

このことは染色された物の染色堅牢度の高いことにつながり、望ましい結果と言える。よって実機での染色温度は基本的に高い方が望ましいことが解った。

### 7-2 拡散係数の算出結果

三原色の 60℃染色での拡散係数

Mikethren Blue RSN S/F H/C 01(青)  $2.05 \times 10^{-8}$  [cm<sup>2</sup>/min]

Indanthren Red FBB coll. (赤)  $8.02 \times 10^{-9}$  [cm<sup>2</sup>/min]

Mikethren Yellow GCN S/F U/C (黄)  $2.46 \times 10^{-8}$  [cm<sup>2</sup>/min]

Indanthren Direct Black RB coll. の各染色温度毎の拡散係数

染色温度の違いによる拡散係数の変化を Table 7-1 に示す。染色温度が上昇すると拡散係数も大きくなるが、ハイドロ濃度が上がっても拡散係数は変わらない。拡散係数から求めた活性化エネルギーは反応染料に比べて 2 倍以上になっている。

Table 7-1 Indanthren Direct Black RB coll. の各染色温度毎の拡散係数

	60℃	70℃	80℃
NaOH 2.8g/ l ハイドロ 2g/ l	$3.76 \times 10^{-9}$	$8.58 \times 10^{-9}$	$2.00 \times 10^{-8}$
NaOH 5.6g/ l ハイドロ 4g/ l	$3.84 \times 10^{-9}$	$8.08 \times 10^{-9}$	$1.71 \times 10^{-8}$
NaOH 8.4g/ l ハイドロ 6g/ l	$3.51 \times 10^{-9}$	$7.55 \times 10^{-9}$	$1.50 \times 10^{-8}$

※単位は全て(cm<sup>2</sup>/min)

### 7-3 Vat 染料の酸化速度

- ① 単色系の酸化反応速度は染料種によって大きな違いはない。
- ② 三原色混合においては酸化速度は低下し、速度は赤と青の間で 80%異なる。  
水による酸化を穏やかに始めて酸化完了するまで給水量を調節することが重要で、  
このことが実機でのフィボナッチ数的給水制御システムの基礎となった。

### 7-4 ビーカーテストでの綿織物染色の酸化還元電位と pH の測定評価

- ① Indanthren Direct Black RB coll. の温度を変化させた染色では 80℃の染色が最も濃く

染まった。

- ② 浴比の依存性は余りなく、低浴比で染める方が実用的であることが解った。  
NaOH とハイドロの濃度依存性はある、それぞれ 8 g/l の濃度の時が最も濃く染まった。  
色差評価の結果も目視と同じく 80℃が最も濃く染まり、70℃>60℃の結果となった。
- ③ ハイドロの代替品としてグルコースを用いた試験は濃度を得ることが出来なかった。
- ④ 同じ 80℃染色でもトップ温度の保持時間、冷却して 60℃での保持時間の差などで染色濃度に大きな差が出た。80℃で 40 分保持し 60℃迄冷却 20 分保持した染色処方が最も濃く染まった。
- ⑤ 有機溶媒を用いた染色試験ではメタノール使用の染色が最も濃く染まったが、これは染料がメタノール/水系ではロイコ塩の状態が単分子に近い状態になり、染料の内部拡散が良くなったと考えられる。

#### 7-5 液流染色機を用いたバット染料による綿ニット染色法の開発

- ① Vat 染料によるバッチ染色において、窒素ガスによる置換無しで安定して行う事の出来る染色条件を、改良型全自動液流染色機にて確立した。
- ② 改良型液流染色機的主要改良点
  - 1. 染浴の酸化還元状態を追跡、確認できる ORP 計を装着した
  - 2. 液面制御が出来るオーバーフロー水洗装置を装着した
  - 3. フィボナッチ数的に給水するオーバーフロー制御システムを装備した
  - 4. 完全密閉運転を可能にした
  - 5. 完全密閉運転のため、昇温や酸化給水中に槽内圧力が変動し、精密な給水制御が難しくなるため、缶体内圧を制御出来るようにした

#### 7-6 黒色 Vat 染料を用いた全自動液流染色機による綿ニットの濃色染色

- ① 染色温度は 80℃まで昇温後 40 分保持し 60℃まで徐冷して 20 分保持する還元染色で十分濃色なブラックが得られた。
- ② 生産する時期を変えて小型試験染め機と改良型全自動液流染色機で染色した綿ニットのブラック染めで綿ニットの色相、濃度の再現性を確認した。

#### 7-7 むすびに

本論文では高堅牢度を有する Vat 染料を綿ニットに染色するための液流染色機を開発するに至った背景と経緯、及び学術的な研究について記述した。本論文で記述したように Vat 染料の還元染色が完了してから、オーバーフロー水洗をいかに均一に穏やかに行うかが、最大の要諦であり密閉型液流染色機の改良ポイントであった。今後、染色加工現場での使用経験を重ねて更なる設備的な改善、改良が望まれる。本論文では触れなかったが、Vat 染料は水に不溶であることを利用して排水処理対策も水溶性の反応染料に比べて非常に有利であることを付け加え、環境問題の観点からも Vat 染料の使用が増えることを多いに期待したい。

文献

1. Chief Compiler Cheng Weiji,  
History of Textile Technology of Ancient China, Science Press, N. Y., 1992
2. 白川 静 詩経 中国の古代歌謡 p30 1970 中公新書
3. 江守 康文、大山 正、深尾謹之介 編 色 その科学と文化 1979 朝倉書店
4. T. Zhang, X. Fei, S. Wang, and C. Zhou, Dyes Pigm., 45, 15 (2000).
5. J. R. Aspland, Textiler Chemist and Colorist, **24**, No 1, p 22 and No. 2, p27 (1992)
6. C.M.Horne, Textile Chemist and Colorist, 27, 11(1995)
7. M. V. B. Zanoni, W. R. Sousa, J. P. de Lima, P. A. Carneiro, and A. G. Fogg,  
Dyes Pigm., 68, 19 (2006).
8. N. Meski, M. Kechida, and F. Mhenni, Chem. Eng. J., 131, 187 (2007).
9. F. Govert, E. Temmerman, and P. Westbroek, Anal. Commun., 35, 153 (1998).
10. I. Chaari, M. Feki, M. Medhioub, J. Bouzid, E. Fakhfakh, and F. Jamoussi,  
J. Hazard Mater., 172, 1623 (2009).
11. M. Sekido and K. Matsui, 繊維学会誌, 20, 778, 783, 786 (1964).
12. T. Vickerstaff, The Physical Chemistry of Dyeing, p.299, Oliver & Boyd., London. 1954
13. 黒木宣彦、染色理論化学、槇書店、東京、1966
14. H. Zollinger, Color Chemistry, VCH, N. Y. 1987
15. M. Sekido and Z. Morita, 染色工業, 13、103 (1965).
- 16 R. M. Silverstein, F. X. Webster and D. J. Kiemle, Spectrometric Identification of  
Organic Compounds, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, (2005)
17. T. Goto, 繊維学会誌, 31, 41, (1975)
18. 高分子学会編, 化学繊維の染色と加工, 地人書館, 東京, 1966

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、多くの方々にご支援を頂き、そしてご指導を頂きました。福井大学大学院工学研究科、繊維先端工学専攻の中根幸治教授には指導教官として5年の永きに亘りご指導を頂き誠に有難く厚く御礼申し上げます。

講座の主任教授である小形信男先生の大所高所からのご指導に対し御礼申し上げます。

本研究のキッカケとなった2006年に福井大学客員教授の招請をして頂いた、福井大学名誉教授堀照夫先生に感謝と御礼を申し上げます。また本論文を審査頂いた田上秀一教授、久田研次教授、小形信男名誉教授、堀照夫名誉教授、中根幸治教授に対し深い感謝と心よりの御礼を申し上げます。

本研究は実機での染色試験と研究開発が主要な柱であり、(株)日阪製作所鴻池事業所での30回に及ぼんとする立ち会い試験を全面的に支援して頂いた、石丸治元専務取締役、仲西英治営業課長、清水徹設計主任、五反田一志氏、白石健二氏の各位及び他の関係各位に深く感謝申し上げますと共に、心より御礼申し上げます。

本研究の染色実験材料を提供して頂いた(株)ダイスタージャパンの富田琢二氏、フシミ産業伏見昇氏、被染物としてのニット生地を大量に供給して頂いた(株)ヴェリテ取締役社長齋藤誠氏の各位に深謝申し上げますと共に心より御礼申し上げます。こうした方々のご支援がなければ到底成し得なかった実機試験でありましたことを記し、心よりの感謝と御礼を申し上げます。

本研究の福井大学での基礎実験では工学部4年生であった初年度の三澤舞さん、2年目古家未奈さん、3年目東伸人君、4年目5年目は稲葉大介君に絶大なるご協力を頂きました。特に稲葉大介君には2年間に亘り実験とPCによる作図、作表などの支援を頂きました。各位に深い感謝と御礼を申し上げます。

本研究の核となった「液流染色機を用いたVat染料による綿ニット染色法の開発」を繊維学会誌の技術報文として投稿しましたが、2013年7月に紆余曲折があった上で却下されました。その折に救いの手をさしのべて頂き、懇切丁寧なご指導を頂き2014年の2月号に掲載されるに到る道筋を付けて頂きました東京工業大学名誉教授小見山二郎先生には言葉では言い表せない深い感謝と心よりの御礼を申し上げます。

加えて小見山先生にはColoration Technology誌への英語論文投稿に際しての度重なるご指導と本論文作成に対する一方ならぬご指導を賜り、語り尽くせぬ御礼と感謝を申し上げます。



## あとがき

筆者は 45 年以上に亘り染色加工業の染色現場で多種多様な繊維の総染め、チーズ染め等の先染め、反物染め(織物とニット)、ガーメント染めの後染めやプリント加工に携わって来た。織物の連続染色、経糸染めのビーム染色、ウーリーナイロンのマフ染色などの加工経験はしていない。自分自身で扱ったことのある染料は酸性染料、酸性媒染染料、含金属錯塩染料、直接染料、塩基性染料、カチオン染料、分散染料、反応染料、硫化染料及び Vat 染料など多岐に亘る。これらで最も加工難度が高かったのが Vat 染料染色(以下スレン染という)であった。プリント加工でも Vat 染料を使用した綿ペロアなどのスレン抜染を 1979 年から 4 年ほどマンシングウェア向けに加工を行い、大好評を得たことがある。スレン抜染をオートスクリーン機で Wet on Wet 法、而も綿ペロア(グランドがポリエステル綿ニットパイルを編み、その表面をシャーリングしてピロード状にしたもの)のスレン抜染は世界中を探しても加工しているプリント工場はなかった。この前代未聞の企画を東京にある斉藤染工(株)(現在は(株)サプティエ)の技術協力を得て成功することが出来た。この加工技術の要諦は還元剤にホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 2 水塩( $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を使用し、ブリティッシュガムのような還元性の強い糊剤を使用すること。そして何より肝心なのは 100℃以下の温度で乾燥しなければならないことであった。この着色抜染加工が成功した理由は、オートスクリーン機で通常の 140℃で高温乾燥をすると、乾燥が急速に進み還元が進行し、発色しなくなることを見いだしたことにあった。この発見で前人未踏のスレン抜染プリント加工の高みに到達することが出来た。この物理化学的意味は未だ解明されていないので、何時の日か解き明かしたい課題として現在も持ち続けている。

1986 年に世界的なポロシャツブランドのラコステ社が日本での従来のライセンス契約を破棄、新たに西武百貨店とライセンス契約を結び、綿 100%のスレン染めしたポロシャツを生産販売することになった。これらの詳しい経緯は日本学術振興会議、繊維高分子機能加工第 120 委員会、年次報告第 64 巻(2013)に東工大名誉教授小見山二郎先生、福井大学名誉教授堀照夫先生と共同執筆、投稿しているので、参照されたい。

西武百貨店はベネトン事業部の中にラコステ部門を設立、1987 年より本格的な生産活動が始まり、筆者の勤め先であった(株)紅三 足利工場が認定加工場となり、染色加工が始まった。スレン染めが必須要件であったことから、スレン染めに関する様々な加工トラブルを経験することとなった。爾来、30 年近くに亘り量産の中でスレン染めを実践しながら、経験的に染色処方の確立をして量産を行ってきた。

スレン染が認定工場の必須要件であったことから、スレン染での様々な加工トラブルを経験、不良反の山を築いたことも度々あった。スレン染では中淡色の染色では比較的問題発生は少なく、濃色に加工トラブルが頻発した。現場では教科書などに書かれているスレン染の理論と実際は合わず、本質的な部分は自分自身の考えで処方を組み立て、実用上の仕事が進行出来ることを優先した。再現性と直行率を重視し、Physical Meaning の解明を後回したので、新たな理論の組み立てをしたいと云う願望は常に頭にあった。こうして 1997 年にはフランス本国に 40 万枚のポロシャツを輸出するまでに加工精度を上げることが出来た。2006 年に縁あって福井大学の客員教授に招請された。東工大名誉教授の小見山二郎先生の推薦と福井大学堀照夫教授のお引き立てを頂き、客員教授に就任することができたのである。この縁で福井大学に年に数度通うことになり、そこで大学院のファイバーアミニティ工学専攻の中根幸治教授(当時准教授)と知己を得た。中根教授は筆者の母校である山形大学工学部高分子化学科の卒業で一度民間企業に就職され、その後改めて博士課程に進学され、同大学院で博士号を取得された。中根教授との親交を深める中で 2009 年に『社会人ドクターを取りませんか?』というお誘いを

受けた。そこで長年に亘り消化不良のままでいたスレン染めを極めたいという思いを具現化するために、福井大学大学院後期博士課程を受験することにした。2010年2月に受験、合格を果たし6年掛けて博士号取得の計画を立て申請し受諾された。ところが2010年3月5日に妻りつ子が末期の子宮癌であることが発覚、一時は休学をして妻の闘病に備えようとしたのであるが、妻が『止めることはないでしょ！続けて！！』と背中を押してくれたので休学することを止め、大学院博士課程に入学することにした。しかし妻は闘病の甲斐もなく4月30日にあっという間に他界、帰らぬ人となった。

妻の葬儀に参列できなかったということで、5月10日（株）日阪製作所の石丸専務にわざわざ足利の拙宅まで弔問に来て頂いた。この時、福井太大学院の社会人ドクターに入学し「Vat染料による染色性の研究」と云う題目で博士号取得を目指している旨の話をし、『自分の考えに基づいたスレン染色機を造りたいのだけどね』と言ったところ、石丸専務が『それ一緒にやりましょう！』と応えて頂いた。

こうして福井大学大学院で中根幸治教授の指導の下、基礎的な研究は工学部4年生の協力を得て実験データの集積が出来、本論文に記載したとおりの研究成果を得た。実機染色試験は（株）日阪製作所鴻池事業所で類い希な支援を頂き、立ち会いで30回に及ぶ試験を行い、結果として液流染色機の改良に繋がり、スレン染め対応全自動液流染色機を開発することが出来た。この実績で2014年繊維機械学会賞、技術賞の榮譽に見えることになり、改めて関係各位の方々に感謝を申し上る次第である。

結びに当たりこの5年に亘り、両親の介護をしながらの学究生活を支えて呉れた、仙台在住の妹伊藤美代子とその家族に深い感謝と御礼を申し上げます。そして妻亡き後に色々な側面で日常生活を支えてくれた、長男禎志夫妻、次男康志にも感謝します。

最後に本博士論文を2014年7月に他界した父喜代志と今は亡き妻りつ子に捧げます。